

Wachstumsuntersuchungen an
Bariumtitanat-Dünnschichten, hergestellt
mit gepulster Laserdeposition

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Markus Siegert
aus Köln

2001

Berichterstatter: Prof. Dr. Ch. Buchal
Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 27. Juni 2001

Kurzfassung

Für die Entwicklung elektrooptischer Wellenleiter in Dünnschichttechnik wurde der Einfluss der Depositionsbedingungen und der Substrate auf die optischen und strukturellen Eigenschaften epitaktischer BaTiO_3 -Schichten untersucht. Die Filme wurden mittels der gepulsten Lasereposition (*engl.: pulsed laser deposition, PLD*) auf $\text{MgO}(100)$ -, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$ -, $\text{SrTiO}_3(100)$ - und $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ -Substraten in zwei Depositionsgeometrien abgeschieden. Dabei zeigte sich, dass die kinetische Energie der Ionen im – durch den Laser erzeugten – Plasma ein entscheidender Parameter für die strukturelle Qualität der BaTiO_3 -Schichten ist. Die optischen Wellenleiterverluste und die Brechungsindizes der Schichten wurden mit der Methode der Prismenkopplung bestimmt. Die optischen Daten konnten mit den Ergebnissen der Messungen mit Rutherford-Rückstreuung/Channeling-Spektrometrie, Röntgenbeugung, Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie korreliert werden. Weiterhin wird die Deposition von epitaktischen Schichten für Wellenleiter auf $\text{Si}(100)$ behandelt. Dazu wurde auch die Dicke der notwendigen optischen Isolation mit Simulationsrechnungen bestimmt und mit den technologisch erreichbaren Dicken verglichen.

Abstract

In the process of developing thin film electro-optical waveguides the influence of deposition conditions and of different substrates on the optical and structural properties of epitaxial BaTiO_3 thin films is investigated. These films are grown by pulsed laser deposition (PLD) on $\text{MgO}(100)$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$, $\text{SrTiO}_3(100)$ and $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ substrates using two deposition geometries. It was found, that the kinetic energy of the ions in the laser induced plasma is a critical parameter for the structural properties of the BaTiO_3 thin films. The waveguide losses and the refractive indices were measured with a prism coupling setup. The optical data are correlated to the results of Rutherford backscattering spectrometry/ion channeling (RBS/C), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM) measurements. Furthermore, the growth of epitaxial layers on $\text{Si}(100)$ for waveguides is reviewed. For this purpose, the thickness of the required optical isolation layer is calculated using BPM-simulations and the results are compared with the technological limits of the attainable film thickness.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	4
1.1 Ferroelektrische Kristalle	4
1.1.1 Messung der ferroelektrischen Hysterese	6
1.1.2 Ferroelektrische Domänen	7
1.2 Bariumtitanat	8
1.2.1 Stabilitätskriterium für Perowskite	8
1.2.2 Kristallstruktur und Phasenübergänge	9
1.3 Die Landau-Devonshire-Theorie	15
1.3.1 Die Landau-Theorie des Phasenübergangs	15
1.3.2 Devonshires Theorie für BaTiO_3	17
1.3.3 Kopplung von Polarisierung und Verspannung	21
1.4 Heteroepitaxie	24
1.4.1 Einfluss des Substrats auf das Phasendiagramm für epitaktische BaTiO_3 - Schichten	26
1.5 Berechnung optischer Wellenleiter	30
1.5.1 Schichtcharakterisierung mit Hilfe der Modenindizes	32

1.5.2	Simulation photonischer Bauelemente	32
2	Experimentelle Methoden	34
2.1	Gepulste Laserdeposition	34
2.1.1	Senkrechte Plasma-Ausbreitung (On-Axis)	36
2.1.2	Streifende Plasma-Ausbreitung (Off-Axis)	38
2.1.3	Plasmaanalyse mittels Langmuir-Sonden	40
2.1.4	Beugung schneller Elektronen unter streifendem Einfall (RHEED) . .	46
2.2	Strukturelle Charakterisierung	48
2.2.1	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie / Channeling	48
2.2.2	Röntgenbeugung	49
2.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	50
2.2.4	Rasterkraftmikroskopie	50
2.3	Optische Charakterisierung	51
2.3.1	Prismenkopplung	51
3	Ergebnisse	53
3.1	BaTiO ₃ -Schichten auf MgO	53
3.1.1	Einfluss der Ablationsgeometrie	53
3.1.2	Einfluss der Laserenergie	60
3.1.3	Nukleation	66
3.2	BaTiO ₃ -Schichten auf SrTiO ₃	72
3.2.1	Einfluss der Ablationsgeometrie	72
3.2.2	Nukleation	74
3.3	BaTiO ₃ -Schichten auf MgAl ₂ O ₄	77
3.3.1	MgAl ₂ O ₄ (001)-Oberflächen	78

3.4	Schichtwachstum auf Silizium	80
3.4.1	Optische Isolierung	80
3.4.2	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ -Schichten auf Silizium	83
3.5	BaTiO_3 -Schichten auf Al_2O_3	85
3.6	Vergleich der Schichteigenschaften	86
	Zusammenfassung	90
	Literaturverzeichnis	93
	Danksagung / Acknowledgement	100

Einleitung

Weltweit wird intensiv an der Entwicklung neuartiger Bauelemente auf der Basis ferroelektrischer Kristalle gearbeitet. Diese Materialklasse zeichnet sich durch eine große Vielfalt physikalischer Effekte aus, die für die moderne Informationstechnologie äußerst nutzbringend eingesetzt werden können. So basieren z.B. die besten elektrooptischen Modulatoren, die bei der optischen Datenübertragung aus kontinuierlichem Laserlicht eine Abfolge von Lichtpulsen erzeugen, auf dem Ferroelektrikum Lithiumniobat. In ferroelektrischen Speichern (FeRAM) wird die elektrisch umkehrbare permanente Polarisierung von Barium-Strontiumtitanat oder Blei-Zirkonium-Titanat zur dauerhaften Datenspeicherung eingesetzt. Durch die hohen Dielektrizitätskonstanten vieler Ferroelektrika werden diese Substanzen auch als Ersatz für Siliziumdioxid als Gateoxid im CMOS-Schaltkreisen diskutiert. Weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich aus den piezoelektrischen, elasto-optischen, nichtlinear optischen und photorefraktiven Effekten.

Mit Ausnahme der elektrooptischen Modulatoren wird das ferroelektrische Material in den genannten Anwendungsgebieten als dünne Schicht auf einem Substrat abgeschieden. Die typische Schichtdicke beträgt 10 - 300 nm und die Schichten sind in den meisten Fällen polykristallin.

Für die Integration optischer Bauelemente im Rahmen der Photonik sind epitaktische ferroelektrische Filme mit einer Dicke von 500 - 3000 nm erforderlich, um aus diesen Schichten optische Wellenleiter herstellen zu können. Die hohen Anforderungen an die strukturelle Qualität der Schichten konnten mit den klassischen Depositionsmethoden – Aufdampfen, Sputtern oder der chemischen Gasphasenepitaxie – noch nicht zufriedenstellend erfüllt werden.

Die gepulste Laserdeposition (*engl.: pulsed laser deposition, PLD*) wurde aufgrund ihrer Er-

folge bei der Herstellung dünner Filme aus Hochtemperatursupraleitern, wie z.B. dem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, bekannt. Da die Perowskite eine sehr ähnliche Kristallstruktur wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ aufweisen, ist der Einsatz der PLD zur Herstellung ferroelektrischer Perowskitschichten naheliegend. Es hat sich gezeigt, dass sich mittels PLD aus dem Perowskit Bariumtitanat (BaTiO_3) einkristalline Schichten in hoher, für optische Anwendungen ausreichender Qualität auf Magnesiumoxid (MgO) abscheiden lassen.

Die guten Ergebnisse, allen voran die ausgezeichnete strukturelle Qualität der erzeugten Heterostrukturen, haben vor kurzem die Herstellung der ersten optischen Phasenmodulatoren aus BaTiO_3 auf MgO ermöglicht.

Trotz der guten strukturellen Eigenschaften unterscheiden sich die elektrischen, optischen und elektrooptischen Eigenschaften der Schichten teilweise beträchtlich von den Werten des Volumenkristalls. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit das Wachstum von BaTiO_3 auf den Zusammenhang von strukturellen und optischen Eigenschaften hin sowie der Einfluss des Substratmaterials eingehend untersucht. Die Ergebnisse sind nicht nur für optische, sondern für alle Anwendungen von ferroelektrischen Schichten interessant.

Im ersten Kapitel wird auf die für diese Arbeit relevanten physikalischen Eigenschaften und Theorien für Ferroelektrika – mit besonderem Augenmerk auf BaTiO_3 – eingegangen. Weiterhin werden der Einfluss des Substrats bei der Heteroepitaxie und die Berechnung optischer Wellenleiter diskutiert.

Das zweite Kapitel enthält die Darstellung der eingesetzten experimentellen Methoden. Zunächst werden die gepulste Laserdeposition und die beiden in-situ Messverfahren – die Plasmaanalyse mittels Langmuir-Sonden und die Elektronenbeugung schneller Elektronen unter streifenden Einfall (RHEED) – beschrieben. Daraufhin wird die experimentelle Vorgehensweise bei den bekannten strukturellen Charakterisierungsverfahren – RBS, Röntgenbeugung, TEM und AFM – angegeben. Abschließend wird als Verfahren zur optischen Charakterisierung der Aufbau und die Funktionsweise der Prismenkopplung geschildert.

Die Ergebnisse der Experimente werden im dritten Kapitel vorgestellt. Zuerst werden die unterschiedlichen Depositionsgeometrien anhand von BaTiO_3 -Schichten auf MgO - und SrTiO_3 -Substraten verglichen. Der Zusammenhang zwischen der Energiedichte auf dem Target, der Substrat-Target-Entfernung und des Kammerdrucks auf die kinetische Energie der Ionen im Plasma und die Bedeutung derselben für das Schichtwachstum werden erläutert. Im weiteren

wird der Einfluss des Substrats auf die Schichteigenschaften anhand von $\text{MgO}(001)$, $\text{SrTiO}_3(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$, und $\text{Si}(001)$ demonstriert. Für die drei letztgenannten Materialien wurden zur Optimierung des Kristallwachstums unterschiedliche Zwischenschichten zur Epitaxievermittlung eingesetzt.

Abschließend werden die Ergebnisse und die daraus gewonnenen Erkenntnisse nochmals kurz zusammengefasst und ihre Bedeutung für den Einsatz ferroelektrischer Schichten in photonischen und elektronischen Bauelementen verdeutlicht.

1 Grundlagen

1.1 Ferroelektrische Kristalle

Bei einigen Kristallen beobachtet man bei einer Temperaturänderung eine Veränderung des spontanen Dipolmoments. An den Oberflächen des Kristalls können Ladungen nachgewiesen werden. Bei sorgfältiger Untersuchung fällt auf, dass die Oberflächen unterhalb der Übergangstemperatur, die auch als Curie-Temperatur T_c bezeichnet wird, immer geladen sind, nur werden diese Ladungen nach einiger Zeit durch Abschirmladungen oder Domänenbildung kompensiert. Die Kristalle haben also auch ohne äußeres Feld ein permanentes elektrisches Dipolmoment. Ursache dafür ist ein unterschiedlicher Schwerpunkt der negativen und der positiven Ladungen im Kristallgitter. Im normalen, dem sogenannten paraelektrischen Zustand fallen beide Schwerpunkte zusammen, d.h. es gibt kein permanentes Dipolmoment. Bei der Curie-Temperatur durchläuft der Kristall einen Phasenübergang und die Kristallstruktur ändert sich derart, dass durch Verschiebung der unterschiedlich geladenen Ionen im Kristallgitter die Ladungsschwerpunkte nicht mehr übereinanderliegen, die Elementarzelle hat ein Dipolmoment.

Kann man die oben erwähnte temperaturabhängige Veränderung des Dipolmoments beobachten, so spricht man von einem *pyroelektrischen Kristall*. Meistens kann man das permanente Dipolmoment auch durch ein externes elektrisches Feld umpolen. Dann spricht man von einem *ferroelektrischen Kristall*.

Das Dipolmoment selber kann nicht direkt gemessen werden, sondern nur die daraus resultierende Oberflächenladung, die sogenannte Polarisation. Die Polarisation ohne äußeres Feld nennt man die spontane Polarisation P_s .

Legt man ein äußeres elektrisches Feld an den Kristall, so kann die Richtung der spontanen Polarisation entweder parallel oder antiparallel zum Feld stehen. Im parallelen Fall wird der Kristall durch das äußere Feld weiter polarisiert, wohingegen im antiparallelen Fall der Kristall ab einer Schwellfeldstärke, der sogenannten Koerzitivfeldstärke E_c , umpolarisiert wird, d.h. Polarisation klappt um 180° um. Trägt man die Polarisation als Funktion des externen Feldes auf, so wird eine ferroelektrische Hysterese wie in Abb. 1.1b sichtbar.

Ferroelektrizität tritt nur bei Kristallen mit nicht zentrosymmetrischer Punktgruppe, sogenannten azentrischen Kristallen auf. Innerhalb der 32 Punktgruppen gibt es 21 azentrische Punktgruppen, von denen alle bis auf die kubische Punktgruppe 432 piezoelektrisch sind. Diese 20 Punktgruppen zeigen unter mechanischer Spannung eine Polarisation bzw. reagieren auf ein äußeres elektrisches Feld mit einer linear abhängigen mechanischen Verformung, was als piezoelektrischer bzw. inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet wird. 10 Punktgruppen, also die Hälfte besitzen eine ausgezeichnete (polare) Achse. Entlang dieser kann sich eine spontane Polarisation ausbilden.

Material	T_c [K]	P_s [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
Lithiumniobat: LiNbO_3	1480	71
Kaliumniobat: KNbO_3	708	30
Bariumtitanat: BaTiO_3	393	26
Triglyzin-Sulfat (TGS): $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	322	3

Tabelle 1.1: Eigenschaften ferroelektrischer Kristalle (aus [1]).

Bekannte Beispiele ferroelektrischer Kristalle sind in Tabelle 1.1 aufgeführt. Die angegebenen Werte gelten nur für Volumenkristalle und sind bei Raumtemperatur gemessen. Die Werte für dünne Schichten weichen oft erheblich von diesen Werten ab. Die Ursachen für das unterschiedliche Verhalten sind zum einen Effekte durch die begrenzte Schichtdicke bzw. Kristallitgröße (*engl.: finite size effects*) und Kristalldefekte. Zum anderen wird die Schicht aber über das Substrat durch unterschiedliche Gitterparameter und unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten auch unter mechanische Spannungen gesetzt, die starken Einfluss auf die Phasenumwandlungen haben können [2, 3, 4, 5].

Ferroelektrische Kristalle weisen eine Vielzahl wissenschaftlich sowie technologisch sehr interessanter Eigenschaften auf (siehe z.B. [6, 7]). Sie haben oftmals sehr hohe, feldabhängige Dielektrizitätskonstanten, zeigen pyroelektrische, piezoelektrische, linear elektrooptische

bzw. allgemeiner nichtlinear optische Effekte. Sie können daher als Dielektrikum für Kondensatoren, als Sensoren und Mikroaktuatoren, als elektrisch steuerbare Phasenschieber oder als optische Modulatoren und zur Frequenzverdopplung eingesetzt werden [8].

1.1.1 Messung der ferroelektrischen Hysterese

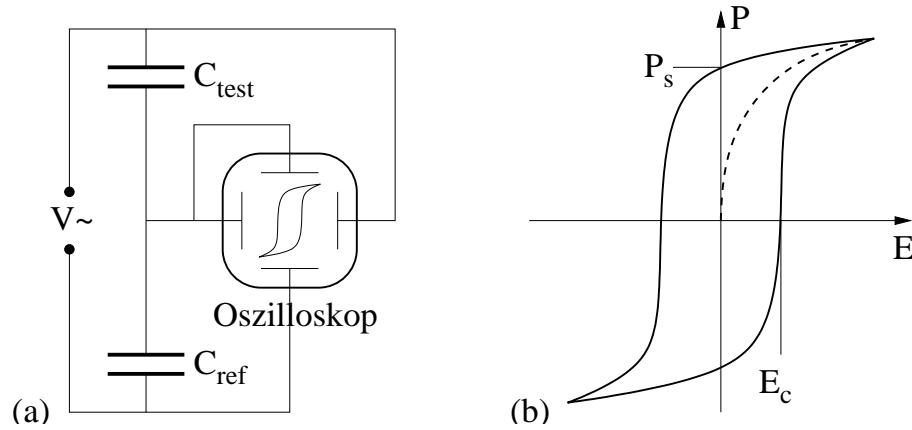


Abbildung 1.1: Messung der ferroelektrischen Hysterese: (a) Die Sawyer-Tower Schaltung. (b) Die gemessene Hysterese: E_c ist die Koerzitivfeldstärke, P_s die spontane Polarisation und die gestrichelte Linie die Neukurve.

Die Standardschaltung zur Messung der ferroelektrischen Hysterese ist die Sawyer-Tower Schaltung (siehe Abb. 1.1a und [7, S. 5]). Ein Testkondensator mit einem ferroelektrischen Medium wird in Reihe mit einem normalen Referenzkondensator mit deutlich größerer Kapazität ($C_{ref} \gg C_{test}$) an eine Wechselspannungsquelle angeschlossen. Die Spannung über dem Testkondensator U_{test} wird auf die X-Ablenkung eines Oszilloskops gelegt und die Spannung über dem Referenzkondensator U_{ref} an die Y-Ablenkung. Die Spannung über dem Testkondensator ist proportional zum elektrischem Feld im Testkondensator:

$$U_{test} \propto E_{test} \quad (1.1)$$

Weiterhin gilt für die Ladung auf dem Referenzkondensator:

$$Q_{ref} = C_{ref} U_{ref} \quad \Rightarrow \quad U_{ref} = \frac{Q_{ref}}{C_{ref}} \quad (1.2)$$

Durch die Reihenschaltung ist die Ladung beider Kondensatoren gleich. Die Ladung auf dem Kondensator ist aber proportional zur Polarisation, also gilt:

$$U_{ref} \propto P_{test} \quad (1.3)$$

Also zeigt das Oszilloskop die Abhängigkeit der Polarisation P_{test} vom äußeren Feld E_{test} (siehe Abb. 1.1b).

1.1.2 Ferroelektrische Domänen

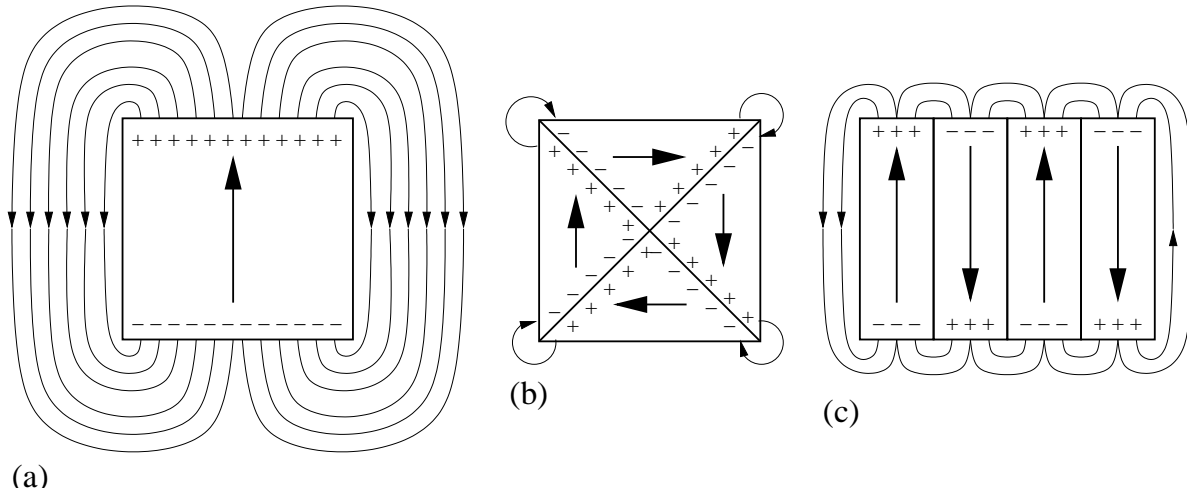


Abbildung 1.2: Verschiedene Domänenkonfigurationen: (a) ein eindomäniger Kristall resultiert in einem sehr großen äußeren elektrischen Feld; (b) ein vierdomäniger Kristall mit (fast) keinem Feld; (c) ein periodisch gepolter Kristall.

Aufgrund der elektrischen Feldenergie ist es energetisch ungünstig, große Bereiche eines ferroelektrischen Kristalls mit nur einer Ausrichtung der Polarisation zu bilden. Meistens entstehen deshalb beim Phasenübergang ferroelektrische Domänen. In den einzelnen Domänen ist die Ausrichtung der Polarisation einheitlich, die Domänen sind aber in unterschiedliche Richtungen polarisiert. Durch eine entsprechende Anordnung der Domänen kann nun die elektrische Feldenergie stark reduziert werden, wie der Vergleich von Abb. 1.2a und 1.2b zeigt. Allerdings entstehen an den Domänengrenzen aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter elastische Spannungen, die die Energiebilanz beeinflussen. Der Kristall wird also bestrebt sein, die Summe aus elektrischer Feldenergie und elastischer Energie durch die Domänenkonfiguration zu minimieren. Es gibt auch Kristalle, wie z.B. $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, die keine permanente

Polarisation zeigen und trotzdem Domänen bilden, um Spannungen abzubauen. Diese Kristalle nennt man ferroelastisch.

Für viele Anwendungen, wie z.B. für optische Modulatoren, ist aber ein eindomäniger Kristall von Vorteil (Abb. 1.2a), da in verschiedenen Domänen der elektrooptische Effekt unterschiedliche Vorzeichen haben kann und sich deshalb aufheben kann. Andererseits kann ein künstlich erzeugtes Domänenmuster bestimmte Effekte auch wesentlich verstärken, wie z.B. die Effizienz der optischen Frequenzverdopplung in periodisch gepoltem (vergleichbar Abb. 1.2c) und damit quasi phasenangepasstem LiNbO_3 [9].

1.2 Bariumtitanat

Nach dem Rochelle Salz ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) 1921 und dem Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) 1935 bzw. isomorphen Kristalle wie Kaliumdideuteriumphosphat wurde im Jahr 1945 das BaTiO_3 als dritte Substanz (-klasse) entdeckt, bei dem ferroelektrisches Verhalten nachgewiesen werden konnte [7, S. 12]. Aufgrund seiner im Vergleich zu anderen ferroelektrischen Kristallen einfachen Perowskitstruktur¹ und der Tatsache, dass die ferroelektrische Phase bei Raumtemperatur vorliegt, ist es das am intensivsten untersuchte Ferroelektrikum überhaupt. Technologisch wird es z.B. aufgrund seiner großen Dielektrizitätskonstanten in polykristalliner gesinterter Form als Dielektrikum in Dünnschichtkondensatoren eingesetzt.

1.2.1 Stabilitätskriterium für Perowskite

Durch einfache geometrische Überlegungen kann man viel über die Stabilität von Perowskitverbindungen erfahren. Der von Goldschmidt eingeführte Toleranzfaktor t_G beruht auf der Annahme, dass die drei durch Kugeln angenäherte Ionen des Perowskits sich gerade berühren sollten [10]. Für die Abstände aus Zeichnung 1.3 muss dann $a = \sqrt{2}b$ gelten. Der Toleranzfaktor wird nun als Quotient definiert:

$$t_G = \frac{a}{\sqrt{2}b} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.4)$$

¹Benannt nach dem Mineral Perowskit (CaTiO_3); diese Struktur wird von vielen Stoffen mit der Summenformel ABO_3 gebildet.

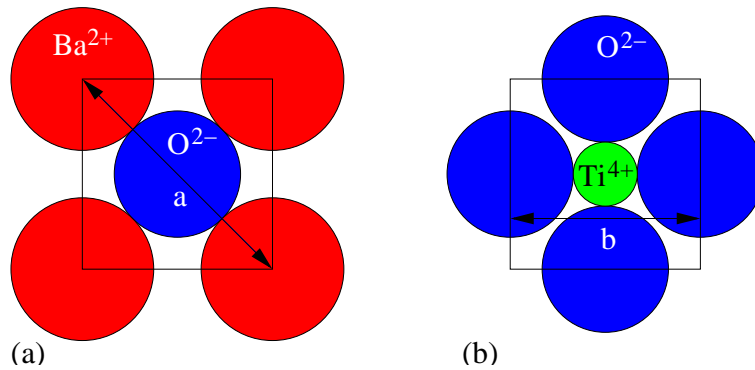


Abbildung 1.3: Goldschmidts Stabilitätskriterium für ABO₃ Verbindungen (gezeigt für BaTiO₃): (a) die A-O (Ba-O) Ebene: die O-Ionen sitzen im Zentrum, die A(Ba)-Ionen auf den Ecken und (b) die B-O (Ti-O) Ebene: die O-Ionen sitzen auf den Seiten und die B(Ti)-Ionen auf den Ecken.

Mit den Ionenradien $r_{Ba^{2+}} = 0.135$ nm, $r_{Ti^{4+}} = 0.065$ nm und $r_{O^{2-}} = 0.139$ nm ergibt sich für BaTiO₃ $t_G = 0.95$. Perowskite werden nur im Bereich $\sqrt{\frac{1}{2}} = 0.71 \leq t_G \leq 1$ gebildet. Bei einem Toleranzfaktor größer eins haben die Ionen nicht genug Platz im Gitter und es werden hexagonale Perowskit-Abwandlungen gebildet. Bei Werten zwischen 1 und 0.9 werden kubische oder tetragonale Perowskite gebildet. Bei Werten kleiner 0.9 bis zu 0.71 findet man zuerst orthorhombisch und schließlich rhomboedrisch verzerrte Perowskite. Bei Werten kleiner 0.71 werden keine Perowskite mehr gebildet.

1.2.2 Kristallstruktur und Phasenübergänge

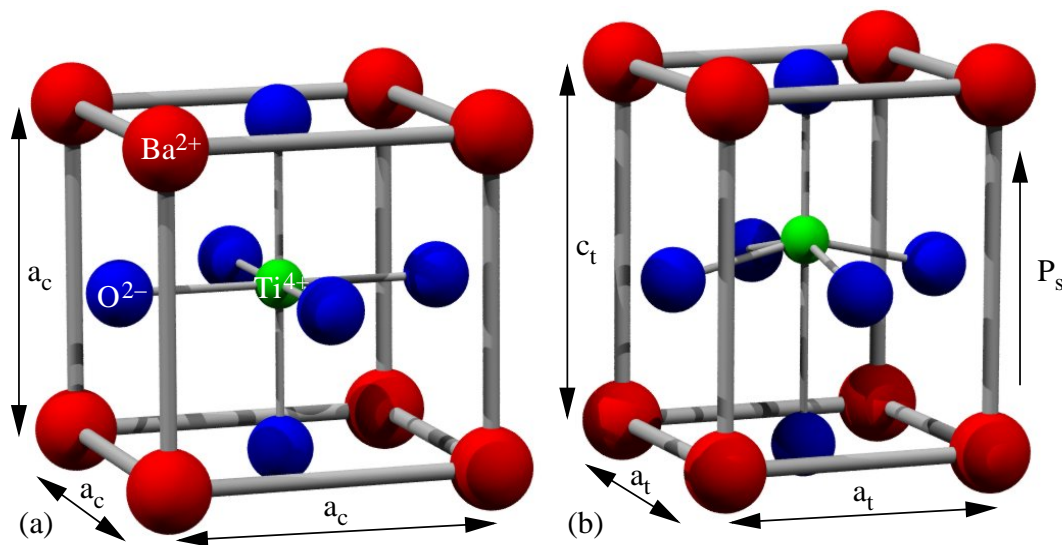
Die Curie-Temperatur von BaTiO₃ beträgt 120°C. Oberhalb dieser Temperatur liegt BaTiO₃ in der kubischen paraelektrischen, unterhalb in der tetragonalen ferroelektrischen Phase vor. Bei Abkühlung unter Raumtemperatur finden noch zwei weitere Phasenübergänge statt: Bei 5°C wechselt BaTiO₃ in die orthorhombische und bei -90° in die rhomboedrische Phase, welche beide ebenfalls ferroelektrisch sind. Oberhalb 1460°C kann noch eine hexagonale paraelektrische Phase beobachtet werden. In Tabelle 1.2 sind die Eigenschaften der Phasen und die Übergangstemperaturen angegeben.

In der kubischen Phase hat BaTiO₃ die ideale Perowskitstruktur (siehe Abb. 1.4a): Die Bariumionen sitzen auf den Ecken, die Sauerstoffionen zentriert auf den Flächen und die Ti-

Struktur	rhomboedrisch	orthorhombisch	tetragonal	kubisch	hexagonal
Punktgruppe	R3m	Amm2	P4mm	Pm3m	P63/mmc
Übergangstemperatur	-90 5 120 1460 °C				
Zustand	ferroelektrisch			paraelektrisch	
Richtung von \mathbf{P}_s	$P_x = P_y = P_z \neq 0$	$P_x = 0$ $P_y = P_z \neq 0$	$P_x = P_y = 0$ $P_z \neq 0$		

Tabelle 1.2: Die verschiedenen Phasen des Bariumtitanats [11].

tanionen im Zentrum des Würfels. Die Sauerstoffionen bilden regelmäßige Oktaeder, die an den Ecken zusammenstoßen und in deren Zentren die Titanionen platziert sind. Die Bindungen haben größtenteils ionischen Charakter: Nach Pauling ist die Ba–O-Bindung zu 82% und Ti–O-Bindung zu 63% ionisch.

Abbildung 1.4: Die Elementarzelle von BaTiO₃: (a) oberhalb von 120°C liegt die kubische Phase vor und (b) zwischen 5°C und 120°C die tetragonale.

Beim Phasenübergang von der kubischen in die tetragonale Phase verkürzen sich zwei der kubischen Achsen (a_t) und die dritte verlängert sich zur tetragonalen Achse c_t . Die Gitterparameter sind in Diagramm 1.5 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Tetragonalität $t = c_t/a_t - 1$ beträgt bei Zimmertemperatur 1.05%.

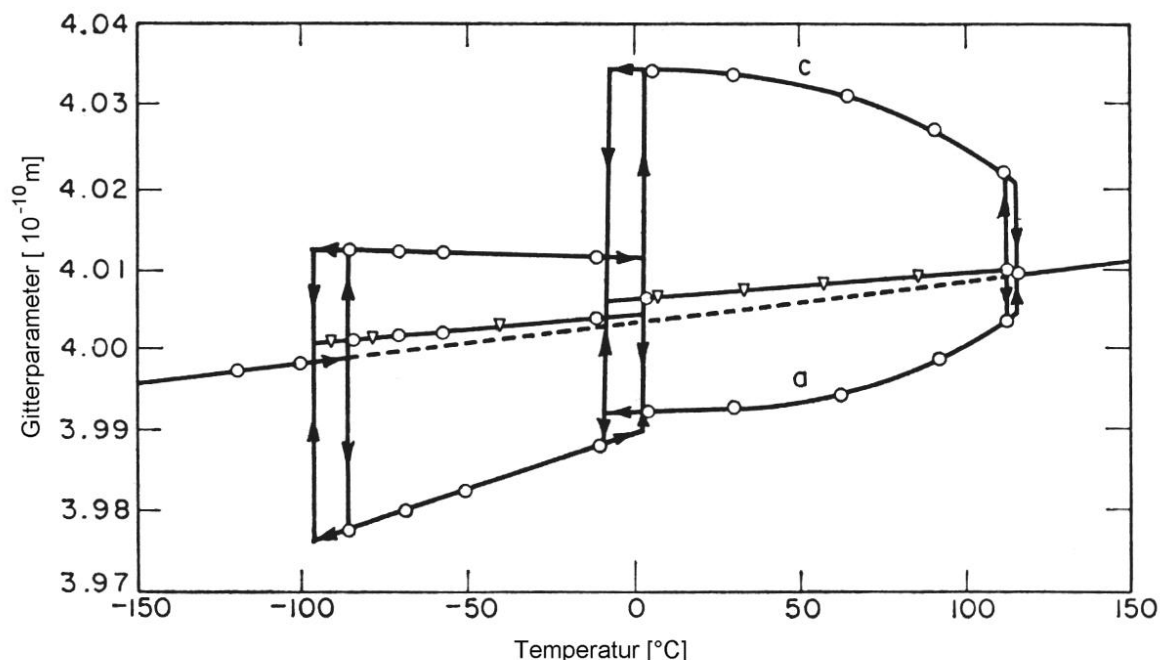


Abbildung 1.5: Die Gitterparameter von BaTiO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur (nach [11]). Die gestrichelte Linie unterhalb der Curie-Temperatur stellt den Gitterparameter eines Würfels mit gleichem Volumen wie die BaTiO_3 -Einheitszelle dar.

Die Bariumionen sitzen weiterhin auf den Ecken des verzerrten Würfels. Die Titan- und Sauerstoffionen verlassen jedoch ihre Mittelpunktlage im Würfel bzw. auf den Flächen (siehe Abb. 1.4b). Das Titanion ist entlang der c-Achse etwas nach oben, die Sauerstoffionen entgegengesetzt entlang der c-Achse etwas nach unten verschoben, es entsteht das spontane Dipolmoment P_s . Die spontane Polarisierung kann entlang der drei Raumrichtungen jeweils parallel oder antiparallel ausgebildet werden. Beim Übergang von der kubischen zur tetragonalen Phase gibt es also sechs mögliche Ausrichtungen für ferroelektrische Domänen.

Die Art des ersten Phasenübergangs (kubisch-tetragonal) ist nach wie vor umstritten. Anfangs ging man von einem wie oben beschrieben Verschiebungsübergang aus. Bei PbTiO_3 liegt z.B. ein solcher Verschiebungsübergang vor. Bei BaTiO_3 geht man heute jedoch zunehmend von einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang aus [12]. Grundlage für die Erklärung des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs ist die Vorstellung, dass in der kubischen Phase das Titanion acht gleichwertige Positionen entlang der acht Raumdiagonalen einnehmen kann, die alle

energetisch gleichwertig sind (siehe Abb. 1.6a). Durch die thermische Energie kann das Titanion zwischen den acht Plätzen wechseln. Die Position im Zentrum des Würfels entspricht einem zeitlichen Mittelwert.

Beim Abkühlen reicht nun am Curie-Punkt ($T_c = 120^\circ\text{C}$) die thermische Energie des Titanions nicht mehr aus, um zwischen allen acht Plätzen hin und her zu springen. Das Titanion beschränkt seine Bewegung auf vier nebeneinanderliegende Positionen, was mit der strukturellen Änderung kubisch zu tetragonal und dem Auftreten einer spontanen Polarisierung einhergeht. Im Mittel sitzt das Titanion nun etwas oberhalb bzw. unterhalb des Zentrums, wie in Abb. 1.6d angedeutet.

Bei weiterer Reduzierung der Temperatur treten noch zwei Phasenübergänge auf. Zuerst reduziert sich bei 5°C die Zahl der energetisch gleichwertigen Positionen für das Titanion von vier auf zwei. Es bildet sich die orthorhombische Phase. Die c-Achse verkürzt sich etwas und eine der beiden a-Achsen wird etwas länger, bis die beiden gleich lang sind. Gleichzeitig verringert sich der Winkel zwischen diesen beiden Achsen γ_m auf 89.8° . Die ehemals kubische Einheitszelle ist also monoklin verzerrt (siehe Abb. 1.7b). Die orthorhombische Einheitszelle enthält zwei BaTiO_3 -Einheiten und die Polarisierung liegt entlang der längsten orthorhombischen Achse. In der orthorhombischen Phase gibt es zwölf mögliche Orientierungen für ferroelektrische Domänen, da die Polarisierung nun parallel zu einer Achse durch zwei gegenüberliegende Kanten des (verzerrten) Würfels ist.

Zuletzt bleibt nur noch eine Position für das Titanion übrig. Unterhalb von -90°C liegt die rhomboedrische Phase vor. Die beiden längeren Achsen der monoklinen Zelle werden etwas kürzer, die kürzere etwas länger, bis alle drei wieder gleichlang sind. Die Winkel zwischen den Achsen sind nun auch wieder identisch und etwas kleiner als 90° . Die Polarisierung liegt nun entlang der Raumdiagonalen des verzerrten Würfels (siehe Abb. 1.7c) und es gibt entsprechend acht Domänenorientierungen.

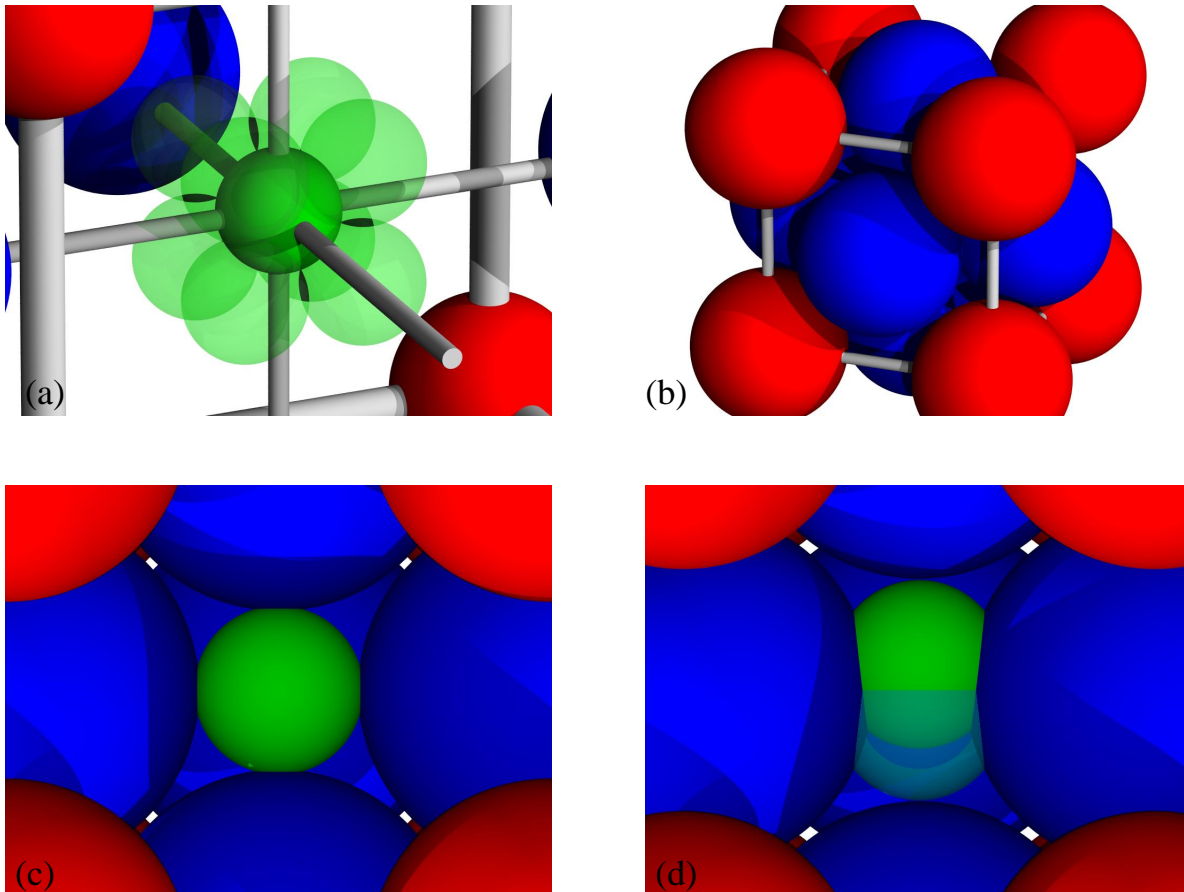


Abbildung 1.6: Details zur Position des Ti-Ions in BaTiO_3 : (a) in der kubischen Phase gibt es acht gleichwertige mögliche Positionen auf den Raumdiagonalen; (b) die kubische Elementarzelle mit maßstabsgerechten Ionenradien; (c) wie zuvor, nur wurde zur Sichtbarmachung des Ti-Ions das vordere O-Ion weggelassen; (d) das Ti-Ion in der tetragonalen Phase.

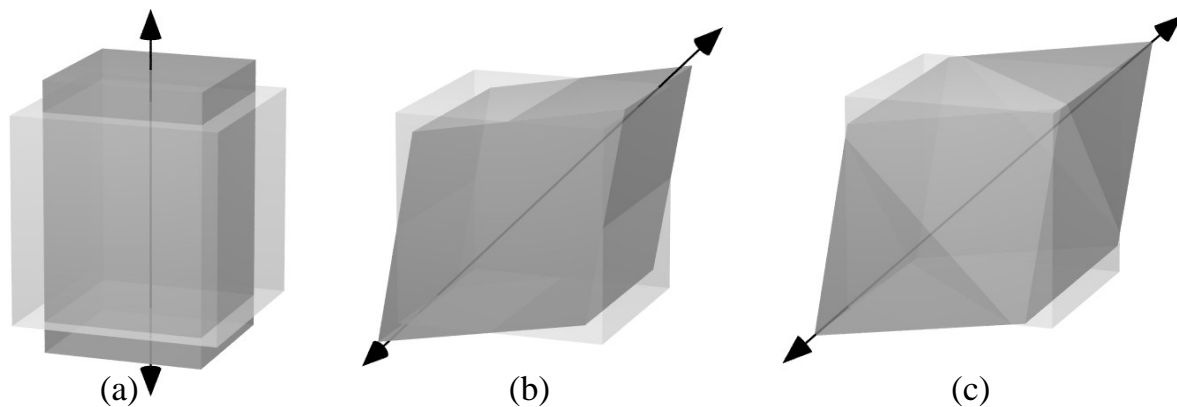


Abbildung 1.7: Die vier Phasen des BaTiO_3 : gezeigt sind jeweils die kubische Einheitszelle (hell) und die aus der kubischen Phase verzerrte Einheitszelle (dunkel) sowie die polare Achse: (a) die tetragonale Phase, (b) die orthorhombische und (c) die rhomboedrische.

Es bleibt die Frage, ob dünne BaTiO_3 -Filme das gleiche Verhalten zeigen bzw. in wie weit sich ihre Eigenschaften vom Volumenkristall unterscheiden. Dabei ist besonders der Einfluß des Substrats nicht zu vernachlässigen, da die thermische Ausdehnung dünner Filme meist gänzlich durch das Substrat dominiert wird und sich so hohe Spannungen in der Schicht aufbauen können. Speck und Pompe [2, 3] versuchen, durch diese Spannungen das Entstehen bestimmter Domänenkonfigurationen zu erklären. Die einleuchtenden Argumente beruhen im Wesentlichen auf einer Minimierung der Spannung durch das Einstellen der günstigsten Domänkonfiguration. Laut ihrer Theorie sollten in BaTiO_3 -Schichten auf SrTiO_3 hauptsächlich *a*-Domänen auftreten und auf MgO sollte der Film vollständig *c*-orientiert sein. Unsere Ergebnisse (siehe Kap. 3, S. 60 und 72) zeigen jedoch, dass dieses Modell nicht zur Beschreibung von BaTiO_3 -Schichten ausreicht.

Ein anderer Ansatz basiert auf der thermodynamischen Theorie für BaTiO_3 -Volumenkristalle von Devonshire [13, 14], die im folgenden vorgestellt wird. Haun et al. [15] haben diese Theorie für die Beschreibung von PbTiO_3 -Volumenkristallen modifiziert. Rossetti et al. [16] haben dann den Einfluss von Gitterverzerrungen in epitaktischen PbTiO_3 -Schichten bestimmt. Schließlich haben Pertsev et al. [4, 5] gezeigt, welche Auswirkungen das epitaktische Wachstum auf die Gitterverzerrungen und damit auf das Phasendiagramm von BaTiO_3 und PbTiO_3 -Schichten hat.

1.3 Die Landau-Devonshire-Theorie

Zur Erläuterung der Devonshire-Theorie für BaTiO₃ wird zunächst die zugrundeliegende Landau-Theorie des Phasenübergangs vorgestellt. Der folgende Abschnitt ist an die Darstellung von Kittel [17, S.429] angelehnt.

1.3.1 Die Landau-Theorie des Phasenübergangs

Bei der Landau-Theorie handelt es sich um eine formale, konsistente thermodynamische Theorie für das Verhalten an Phasenübergängen. Sie ist auch auf ferroelektrische Kristalle anwendbar. Ausgegangen wird von einer Reihenentwicklung der Freien Energie F nach der Polarisierung P oder allgemeiner nach einem Ordnungsparameter. Im eindimensionalen Fall kann man folgenden Ansatz wählen:

$$F(P, T, E) = a_0 - EP + \frac{1}{2}a_1P^2 + \frac{1}{4}a_{11}P^4 + \frac{1}{6}a_{111}P^6 + \dots \quad (1.5)$$

Die Koeffizienten a können von der Temperatur T abhängig sein. Ungerade Glieder mit P^3 , P^5 usw. kommen bei Kristallen, die im unpolarisierten Zustand ein Inversionszentrum besitzen, nicht vor. E ist ein äußeres elektrisches Feld. Zur Beschreibung der meisten Kristalle reicht eine Entwicklung bis P^4 oder P^6 .

Zur Bestimmung der Koeffizienten a_x macht man sich zunutze, dass im thermodynamischen Gleichgewicht die Freie Energie minimal sein muss:

$$\frac{dF}{dP} = -E + a_1P + a_{11}P^3 + a_{111}P^5 + \dots = 0. \quad (1.6)$$

Damit ein ferroelektrischer Zustand entstehen kann, muss der Koeffizient des P^2 -Terms in (1.5) bei einer Temperatur T_0 (gleich oder kleiner der Curie-Temperatur) sein Vorzeichen wechseln: $a_1 \equiv \gamma(T - T_0)$.

Phasenübergang zweiter Art

Nun unterscheidet man zwei Fälle: ist a_{11} positiv, so kann das Verhalten des Kristalls auch ohne a_{111} beschrieben werden. Ohne äußeres Feld, d.h. $P = P_s$ gilt:

$$\gamma(T - T_0)P_s + a_{11}P_s^3 = 0, \quad (1.7)$$

mit den möglichen Lösungen:

$$P_s = 0 \quad \text{oder} \quad P_s^2 = \gamma/a_{11}(T_0 - T). \quad (1.8)$$

Für $T \geq T_0$ ist $P_s = 0$ die einzige reelle Lösung, da γ und a_{11} positiv sind. Für $T < T_0$ ist $|P_s| = \sqrt{\gamma/a_{11}(T_0 - T)}$. T_0 ist also gleich der Curie-Temperatur. Unterhalb von $T_0 = T_c$ wächst P_s von Null stetig an. Es handelt sich um einen Phasenübergang zweiter Art, wie in Abb. 1.8 dargestellt.

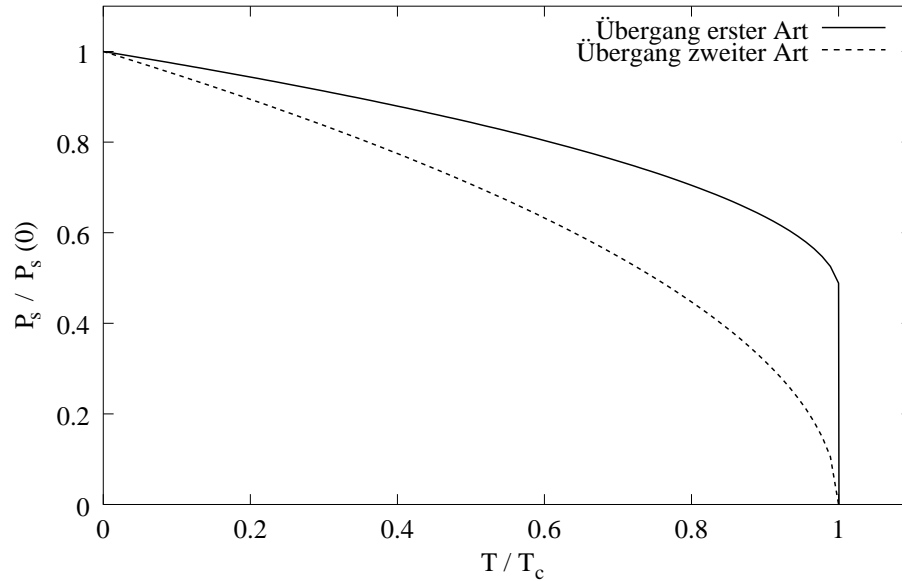


Abbildung 1.8: Die spontane Polarisation P_s als Funktion der Temperatur T für Phasenübergänge erster und zweiter Art nach Landau.

Phasenübergang erster Art

Falls a_{11} negativ ist, muss a_{111} berücksichtigt werden und positiv sein, da sonst die Freie Energie für hohe Temperaturen gegen $-\infty$ strebt. So erhält man einen Übergang erster Ordnung. Ohne äußeres Feld gilt nun:

$$\gamma(T - T_0)P_s + a_{11}P_s^3 + a_{111}P_s^5 = 0. \quad (1.9)$$

Mögliche Lösungen sind wieder $P_s = 0$ oder $\gamma(T - T_0) + a_{11}P_s^2 + a_{111}P_s^4 = 0$ (mit $a_{11} < 0$ und $a_{111} > 0$). Durch elementare Umformungen der Lösung für $P_s \neq 0$ erhält man:

$$\left(P_s^2 + \frac{a_{11}}{2a_{111}}\right)^2 = \frac{a_{11}^2}{4a_{111}^2} - \frac{\gamma(T - T_0)}{a_{111}}. \quad (1.10)$$

Die Gleichung (1.10) hat nur dann eine reelle Lösung für P_s , wenn die rechte Seite größer Null ist. Es muss also gelten:

$$\frac{a_{11}^2}{4a_{111}^2} \geq \frac{\gamma(T - T_0)}{a_{111}} \quad \Longleftrightarrow \quad T \geq T_c \equiv \frac{a_{11}^2}{4a_{111}\gamma} + T_0. \quad (1.11)$$

Da $a_{11}^2/(4a_{111}\gamma) > 0$ gilt, ist bei einem Übergang erster Art die Curietemperatur $T_c > T_0$. Bei der Temperatur T_c nimmt die spontane Polarisation sprunghaft einen Wert größer Null an, um dann für Werte kleiner T_c weiter stetig zu steigen (siehe Abb. 1.8).

1.3.2 Devonshires Theorie für BaTiO₃

Devonshire konnte zeigen, dass mit einer dreidimensionalen Entwicklung der Freien Energie nach der Polarisation alle Phasenübergänge von BaTiO₃ qualitativ beschrieben werden können [13]. Er geht von folgendem Ansatz für die Freie Energie A aus:

$$\begin{aligned} A = & \frac{1}{2}a_1 (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{4}a_{11} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) \\ & + \frac{1}{2}a_{12} (P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_y^2) + \frac{1}{6}a_{111} (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6). \end{aligned} \quad (1.12)$$

Die Ableitungen von A nach den Komponenten der Polarisierung P_i ergibt die entsprechende Komponente des äußeren elektrischen Feldes²:

$$\frac{\partial A}{\partial P_i} = E_i. \quad (1.13)$$

Ohne äußeres Feld erhält man also für die Ableitung nach P_x (vergl. Gl. 1.6):

$$a_1 P_x + a_{11} P_x^3 + a_{12} P_x (P_y^2 + P_z^2) + a_{111} P_x^5 = 0. \quad (1.14)$$

Für die Ableitungen nach P_y und P_z folgen analoge Gleichungen. Diese drei Gleichungen haben jeweils zwei Lösungen:

$$\begin{aligned} P_x = 0 & \quad \text{oder} \quad a_1 + a_{11} P_x^2 + a_{12} (P_y^2 + P_z^2) + a_{111} P_x^4 = 0, \\ P_y = 0 & \quad \text{oder} \quad a_1 + a_{11} P_y^2 + a_{12} (P_z^2 + P_x^2) + a_{111} P_y^4 = 0, \\ P_z = 0 & \quad \text{oder} \quad a_1 + a_{11} P_z^2 + a_{12} (P_x^2 + P_y^2) + a_{111} P_z^4 = 0. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Diese Gleichungen haben vier Sätze von möglichen Lösungen, bei denen A minimal werden kann:

$$\begin{aligned} P_x = P_y = P_z = 0, & \quad (a) \\ P_x = P_y = 0, \quad a_1 + a_{11} P_z^2 + a_{111} P_z^4 = 0, & \quad (b) \\ P_x = 0, \quad P_y = P_z, \quad a_1 + (a_{11} + a_{12}) P_z^2 + a_{111} P_z^4 = 0, & \quad (c) \\ P_x = P_y = P_z, \quad a_1 + (a_{11} + 2a_{12}) P_z^2 + a_{111} P_z^4 = 0. & \quad (d) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Sofort fällt die Übereinstimmung mit den experimentell bekannten Phasen auf (siehe Tabelle 1.7). (a) beschreibt die kubische, (b) die tetragonale, (c) die orthorhombische und (d) die rhomboedrische Phase von BaTiO_3 .

²In der Landau-Theorie ist F als $a_0 - EP + A$ definiert. Die Ableitung nach P (Gl. 1.6) ist dann auch mit einem äußeren Feld Null. Es gilt aber: $\partial F / \partial P = \partial A / \partial P - E = 0$. Deshalb ergeben sich identische Lösungen. F wird auch Landausche Freie Energie genannt.

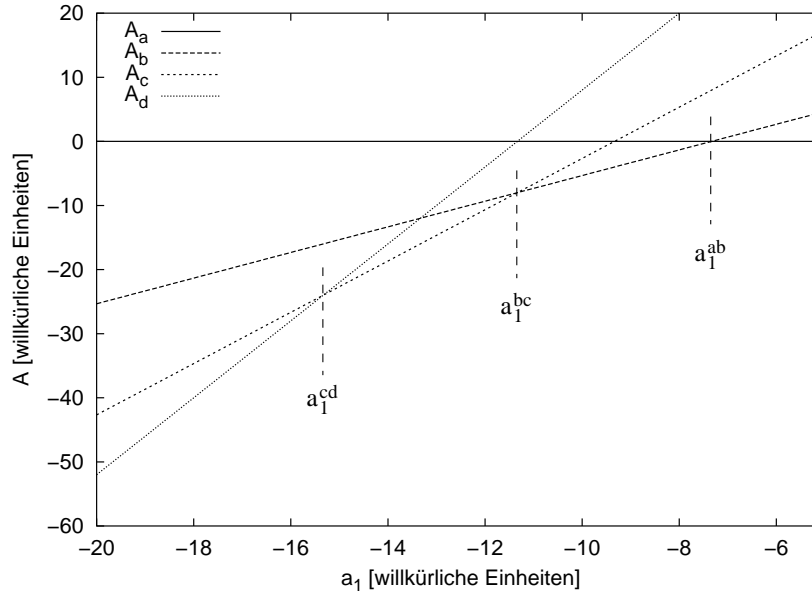


Abbildung 1.9: Die Freie Energie A als Funktion des Parameters a_1 für die vier Phasen des BaTiO_3 's nach Devonshire. Die Übergangswerte sind als z.B. a_1^{ab} von Phase (a) nach Phase (b) markiert.

Die beobachtete temperaturabhängige Abfolge der Phasen erhält man theoretisch durch folgenden Ansatz: Die Koeffizienten a_{11} , a_{111} und a_{12} seien temperaturunabhängig und a_1 soll wieder linear von der Temperatur abhängen: $a_1 \equiv \gamma(T - T_0)/(T_c - T_0)$. Setzt man die Lösungen 1.16(a) - (d) in A ein und trägt die so erhaltenen $A_a - A_d$ in Abhängigkeit von a_1 auf (für willkürlich gewählte Werte von a_{11} , a_{111} , a_{12} und P_z), so erhält man Abb. 1.9. Man kann zeigen, dass eine andere Wahl der Koeffizienten zwar die Lage der Schnittpunkte verschiebt, die Reihenfolge bleibt jedoch immer erhalten: Für große Werte von a_1 ist A_a minimal. Für abnehmende Werte von a_1 ist dann ab a_1^{ab} zunächst A_b , unterhalb a_1^{bc} dann A_c und ab a_1^{cd} schließlich A_d minimal.

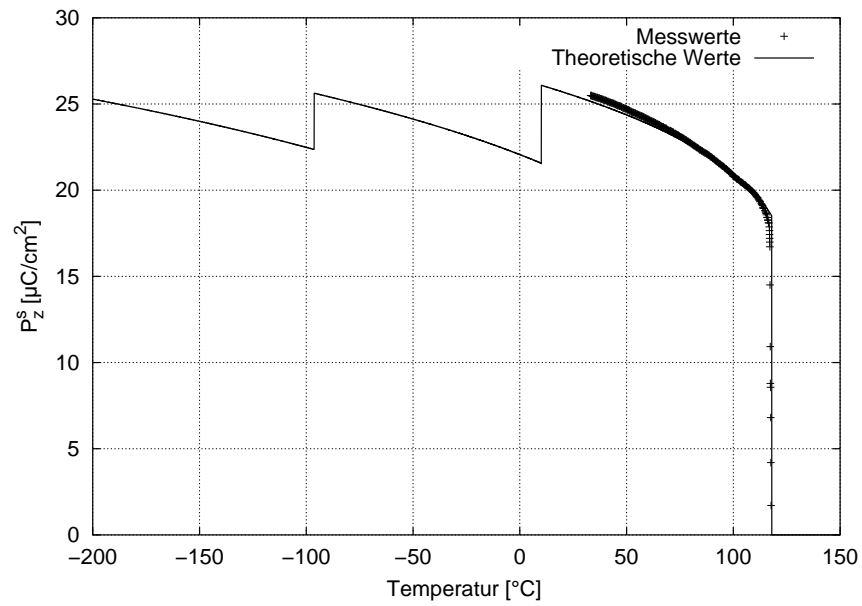


Abbildung 1.10: Die z-Komponente der spontanen Polarisation von BaTiO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Linie zeigt eine Berechnung mit den Parametern aus Tab. 1.3, die Punkte sind Messwerte aus [18].

Parameter	Wert	Art der Bestimmung
T_c	118°C	Curie-Temperatur
T_0	96°C	Extrapolation $1/\epsilon = 0$
γ	1.15×10^{-3}	Steigung $1/\epsilon$ für $T \searrow T_c$
a_{12}	$-0.7 * \gamma$	Lage der unteren Phasenübergänge
P_{ab}	18.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	P_s direkt unterhalb T_c

Tabelle 1.3: Parameter für die Devonshire-Theorie für BaTiO₃.

Die Koeffizienten a_{111} und a_{11} können durch die Bedingung $A_a(a_1^{ab}) = A_b(a_1^{ab})$ eliminiert werden. Mit $P_{ab} = P_z(a_1^{ab})$ erhält man $a_{111} = 3a_1^{ab}/P_{ab}^4$ und $a_{11} = -4a_1^{ab}/P_{ab}^2$. Die übrigen Parameter bzw. Koeffizienten (γ , T_0 , a_{12} und P_{ab}) werden durch Anpassung an die experimentell gemessenen Werte bestimmt. Eine qualitativ gute Übereinstimmung erhält man mit den in Tabelle 1.3 angegebenen Werten. Die z-Komponente der mit diesen Parametern berechneten spontanen Polarisation ist in Abb. 1.10 im Vergleich zu einer Messkurve aufgetragen.

1.3.3 Kopplung von Polarisation und Verspannung

Relativ kurz nach der Entdeckung der Ferroelektrizität von BaTiO₃ stellte sich heraus, dass sich die Curie-Temperatur unter dem Einfluss von Druck verschiebt. Merz [19] zeigte, dass die Curie-Temperatur in Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck linear abnimmt. Unter zweidimensionalem Druck beobachtete Forsbergh [20] jedoch eine quadratische Zunahme der Curie-Temperatur (siehe Abb. 1.11).

Bisher wurde von einem unverspannten Kristall ausgegangen. Um den Einfluss von Gitterverzerrungen (*engl.*: *strain*) bzw. Spannungen (*engl.*: *stress*) auf das Phasendiagramm zu berücksichtigen, muss der Ansatz für die Freie Energie A um die in den Verzerrungen gespeicherte elastische Energie erweitert werden. Dazu wird nun A außer nach den P_i 's zusätzlich noch nach den x_i 's, den elastischen Verzerrungen, entwickelt [14]:

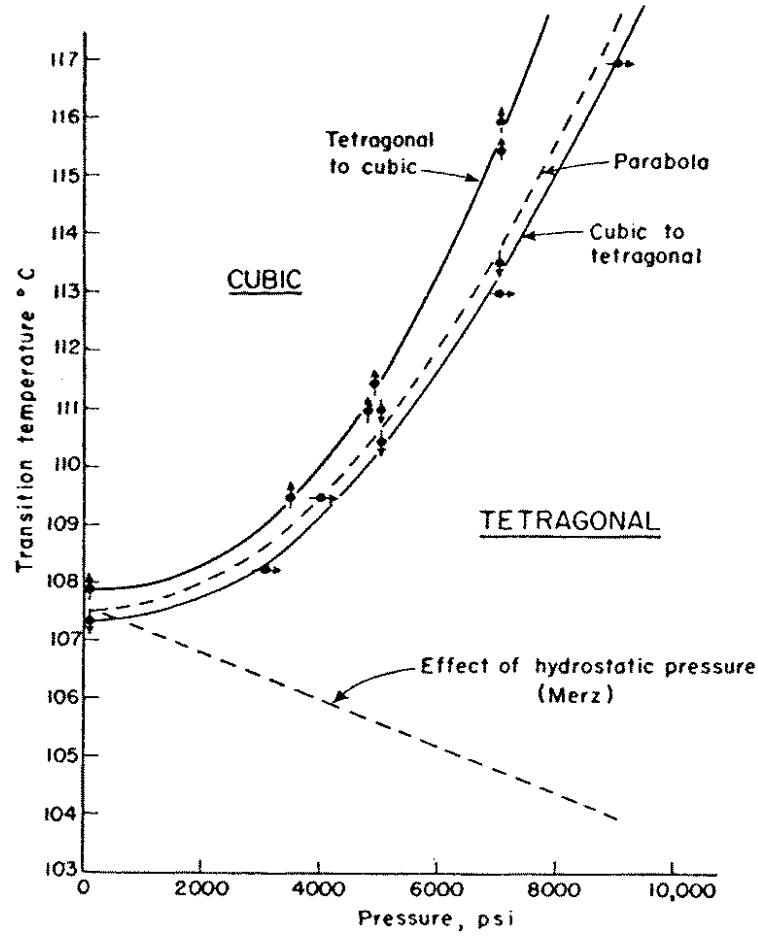


Abbildung 1.11: Der Einfluss von hydrostatischem und zweidimensionalem Druck auf die Curie-Temperatur von BaTiO₃ (aus [20]).

$$\begin{aligned}
 A' = & \frac{1}{2}a'_1 (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{4}a'_{11} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \frac{1}{6}a'_{111} (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) \\
 & + \frac{1}{2}a'_{12} (P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_y^2) + g_{11} (x_x P_x^2 + y_y P_y^2 + z_z P_z^2) \\
 & + g_{12} (x_x (P_y^2 + P_z^2) + y_y (P_z^2 + P_x^2) + z_z (P_x^2 + P_y^2)) \\
 & + g_{44} (y_z P_y P_z + z_x P_z P_x + x_y P_x P_y) + \frac{1}{2}c_{11} (x_x^2 + y_y^2 + z_z^2) \\
 & + c_{12} (y_y z_z + z_z x_x + x_x y_y) + \frac{1}{2}c_{44} (x_y^2 + y_z^2 + z_x^2) .
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Die Ableitungen nach den P_i 's ergeben wieder die Komponenten des elektrischen Feldes und

die Ableitungen nach den x_i 's nun die mechanischen Spannungen³:

$$\frac{\partial A}{\partial P_i} = E_i, \quad \frac{\partial A}{\partial x_i} = -X_i. \quad (1.18)$$

Ohne mechanische Spannungen erhält man sechs Gleichungen, die die Verzerrung und die Polarisation verknüpfen. Setzt man nun die Lösungen dieser Gleichungen wieder in (1.17) ein, so erhält man einen Ausdruck für die Freie Energie in Abhängigkeit der Polarisation ohne mechanische Spannungen, also Gleichung 1.12. Die Verbindung der Koeffizienten a zu a' , g und c kann durch einen Vergleich der Terme bestimmt werden. Ohne mechanische Spannungen ist folglich (1.17) äquivalent zu (1.12) und man erhält identische Ergebnisse.

Der Einfluss von Spannung soll nun am Beispiel von hydrostatischem Druck H für den Übergang kubisch \rightarrow tetragonal berechnet werden:

Ein rein hydrostatischer Druck kann nicht zu einer Scherung führen, daher müssen die Scherkomponenten verschwinden: $x_y = y_z = z_x = 0$. Die Normalkomponenten der Spannung werden durch den Druck H bestimmt: $X_x = Y_y = Z_z = H$. Weiterhin gilt $P_x = P_y = 0$ und zur Übersichtlichkeit $x_x \equiv x$, $y_y \equiv y$, $z_z \equiv z$ und $P_z \equiv P$. Gleichung 1.17 vereinfacht sich damit zu:

$$\begin{aligned} A' &= \frac{1}{2}a'_1 P^2 + \frac{1}{4}a'_{11} P^4 + \frac{1}{6}a'_{111} P^6 + g_{11}z P^2 + g_{12}(x+y)P^2 \\ &+ \frac{1}{2}c_{11}(x^2 + y^2 + z^2) + c_{12}(yz + zx + xy). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Für die Ableitungen von A' nach den x_i 's erhält man dann:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A'}{\partial x} &= -H = g_{12}P^2 + c_{11}x + c_{12}(y+z), \\ \frac{\partial A'}{\partial y} &= -H = g_{12}P^2 + c_{11}y + c_{12}(z+x), \\ \frac{\partial A'}{\partial z} &= -H = g_{11}P^2 + c_{11}z + c_{12}(x+y). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Aufgrund der tetragonalen Symmetrie müssen alle x-Komponenten gleich den entsprechenden y-Komponenten sein: $x = y$. Wir haben demzufolge zwei Gleichungen, die zu lösen sind:

³Das Minuszeichen bei X_i bedeutet, dass eine positive Spannung einer Kompression entspricht [21].

$$\begin{aligned}
-H &= g_{12}P^2 + (c_{11} + c_{12})x + c_{12}z, \\
-H &= g_{11}P^2 + c_{11}z + 2c_{12}x.
\end{aligned}
\tag{1.21}$$

Durch Auflösen nach x bzw. nach z gelangt man zu:

$$\begin{aligned}
x &= \frac{1}{c_{11} + 2c_{12}}H - \frac{c_{11}g_{12} - c_{12}g_{11}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}P^2, \\
z &= \frac{1}{c_{11} + 2c_{12}}H - \frac{2c_{12}g_{12} - (c_{11} + c_{12})g_{11}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}P^2.
\end{aligned}
\tag{1.22}$$

Diese Lösungen werden in Gleichung 1.19 eingesetzt und die so gewonnene Gleichung für die Freie Energie kann analog zur Vorgehensweise ohne mechanische Spannung ausgewertet werden. Die umfangreiche Rechnung soll hier nicht vorgeführt werden. Man erhält für die Verschiebung der Curie-Temperatur:

$$\Delta T_c = \frac{T_c - T_0}{a_1} \frac{2(c_{11} - c_{12})g_{12} + (c_{11} + c_{12})g_{11}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}H,
\tag{1.23}$$

wobei $(T_c - T_0)/a_1$ als Konstante zu betrachten ist. Die Verschiebung der Curie-Temperatur hängt dennach linear vom hydrostatischen Druck ab, wie von Merz experimentell nachgewiesen [19] (siehe Abb. 1.11).

1.4 Heteroepitaxie

Äußere Spannungen, wie z.B. hydrostatischer Druck, verändern also die ferroelektrischen Eigenschaften. Wird ein ferroelektrischer Film epitaktisch auf einem Substrat abgeschieden, so werden sich aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter von Substrat und Schicht innere Spannungen aufbauen. Solange eine Schicht verspannt aufwächst, spricht man von *pseudomorphem* Wachstum. Sind diese Spannungen zu groß, so werden zur *Relaxation* Versetzungen in die Schicht eingebaut. Die Energie, die mindestens zur Bildung einer Versetzung benötigt wird, bestimmt die kritische Schichtdicke h_c , bis zu welcher pseudomorphes Wachstum stattfinden kann. Oberhalb von h_c wächst die Schicht relaxiert auf. Für Perowskite hat die $\langle 110 \rangle$ -Versetzung die geringste Bildungsenergie [2]. Die dafür berechnete kritische Schichtdicke ist

in Abb. 1.12 gegen die Gitterfehlانpassung

$$\epsilon_m = \frac{b - a_p}{b} \quad (1.24)$$

dargestellt. Für b und a_p sind die Gitterparameter von Substrat und Schicht bei der Wachstumstemperatur T_g einzusetzen.

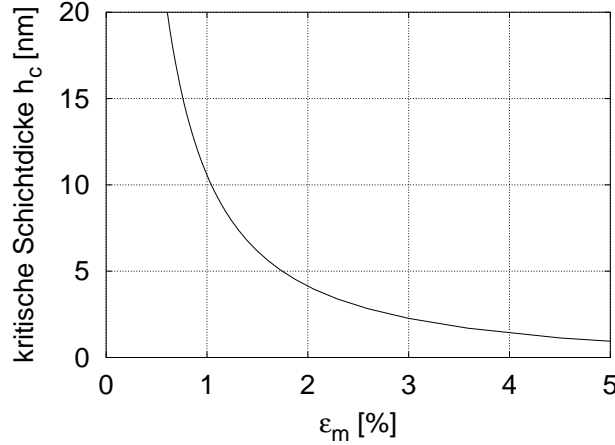


Abbildung 1.12: Die kritische Schichtdicke in Abhängigkeit der Gitterfehlانpassung für Perowskite (aus [22]).

Die kritischen Schichtdicken für die in dieser Arbeit verwendeten Substrate sind in Tabelle 1.4 für das Wachstum von (001)-BaTiO₃ bei 800°C zusammengefasst. Es fällt auf, dass die kritische Schichtdicke auf allen Substraten maximal einige nm beträgt. Bei typischen Schichtdicken von 200 - 1000 nm werden die Schichten also immer relaxiert aufwachsen.

Untersuchungen mit dem Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM) haben gezeigt, dass die Versetzungen hauptsächlich nahe der Grenzfläche zum Substrat (Interface) gebildet werden (siehe Kap. 3, S. 60 sowie [23]). Der größte Teil der Schicht ist relativ versetzungsfrei und bei der Wachstumstemperatur unverspannt. Das Versetzungsnetzwerk am Interface kann also als ein *neues* Substrat mit einem effektiven Gitterparameter $b^*(T_g) \simeq a_p(T_g)$ betrachtet werden.

Trotzdem werden die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen Spannungen erzeugen. Unterscheiden sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu sehr, so kommt es beim Abkühlen zur Rissbildung oder zum Abplatzen der Schicht (siehe z.B. S. 83).

Die Temperaturen der Schichtabscheidung für Perowskite liegen typischerweise bei 600 -

Material	$b(800^\circ\text{C})$	$b(20^\circ\text{C})$	ε_m	h_c	t_m
(001)-BaTiO ₃	0.4043 nm	0.4007 nm	0	∞	0
(001)-MgO	0.4257 nm	0.4231 nm	5.0%	0.9 nm	-0.15%
(001)-SrTiO ₃	0.3939 nm	0.3904 nm	-2.6%	2.8 nm	0.03%
(011)-Si	0.3856 nm	0.3841 nm	-4.8%	1.0 nm	0.50%
(1 $\bar{1}$ 02)-Al ₂ O ₃	0.4799 nm	0.4777 nm	15.8%	0.0 nm	0.44%
(001)-MgAl ₂ O ₄ /2	0.4069 nm	0.4050 nm	0.6%	20.3 nm	0.44%

Tabelle 1.4: Der Gitterparameter b , die Gitterfehlانpassung ε_m und die sich daraus ergebende kritische Schichtdicke h_c für das pseudomorphe Wachstum von (001)-BaTiO₃ bei 800°C auf verschiedenen Substraten. Zusätzlich ist noch die Verzerrung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung t_m angegeben. b bei 20°C für BaTiO₃ entspricht einer kubischen Einheitszelle mit gleichem Volumen.

900°C und somit oberhalb der Curie-Temperatur. Deshalb können beim Abkühlen durch T_c Spannungen durch Domänenbildung abgebaut werden [24]. Dennoch sind die Schichten bei Raumtemperatur relativ stark verspannt. Der Grad der Verspannung hängt vor allem von der Schichtdicke und den Herstellungsparametern ab [25, 26].

Diese Spannungen werden aber, wie durch die Landau-Devonshire-Theorie beschrieben, die ferroelektrischen Eigenschaften modifizieren.

1.4.1 Einfluss des Substrats auf das Phasendiagramm für epitaktische BaTiO₃-Schichten

Wie drastisch der Einfluss der Spannungen sein kann, haben Pertsev et al. für SrTiO₃-, BaTiO₃- und PbTiO₃-Schichten auf kubischen Substraten mit Hilfe der Landau-Devonshire-Theorie berechnet [4]. So kann z.B. das normalerweise paraelektrische SrTiO₃ als dünner Film durch Spannungen ferroelektrisch werden [27]. Pertsev et al. gehen in ihren Rechnungen von folgenden Annahmen aus:

- Die Versetzungen bilden sich nur am Interface, d.h. die Spannungen in der Schicht sind homogen.

- Die Oberfläche des Films ist frei. Daher müssen die Spannungen⁴ Z_z , Y_z und Z_x an der Oberfläche verschwinden.
- Das Substrat ist wesentlich dicker als der Film. Dadurch wird die Verzerrung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film durch das Substrat bestimmt, d.h. an der Grenzfläche gilt $x_x = y_y = u_m$ und $x_y = 0$. u_m ist die effektive Gitterfehlانpassung bei Raumtemperatur unter Berücksichtigung von Versetzungen und thermischer Ausdehnung.

Die zweidimensionale Klemmung des Films führt auch in der paraelektrischen Phase zu einer tetragonalen Verzerrung, d.h. die Symmetrie reduziert sich hier von kubisch zu tetragonal. Auf diese Weise entstehen nun fünf mögliche ferroelektrische Phasen statt der drei für Volumen-kristalle:

$$\begin{aligned}
 c\text{-Phase} \quad & P_x = P_y = 0, \quad P_z \neq 0, \\
 a\text{-Phase} \quad & P_x \neq 0, \quad P_y = 0 = P_z = 0, \\
 ac\text{-Phase} \quad & P_x \neq 0, \quad P_y = 0, \quad P_z \neq 0, \\
 aa\text{-Phase} \quad & P_x = P_y \neq 0, \quad P_z = 0, \\
 r\text{-Phase} \quad & P_x = P_y \neq 0, P_z \neq 0.
 \end{aligned}$$

Welche Phase bei welcher Temperatur stabil ist, hängt entscheidend von der Verzerrung u_m ab. Das berechnete Phasendiagramm für eindomänige Schichten ist in Abb. 1.13a dargestellt.

Für BaTiO_3 gibt es keinen Bereich, in dem die a -Phase auftritt. Die c -Phase entspricht der tetragonalen Phase mit einer Ausrichtung der Polarisierung in z -Richtung. Die ac -Phase und die aa -Phase sind der orthorhombischen Phase des Volumenkristalls ähnlich, und die r -Phase der rhomboedrischen. Es fällt auf, dass sich auch ohne Verzerrungen die Abfolge der Phasen vom Volumenkristall unterscheidet.

Unter den Voraussetzungen, dass Versetzungen nur während des Wachstums und nicht mehr beim Abkühlen gebildet werden und dass der Film vollständig relaxiert aufgewachsen ist, kann u_m nach (1.24) berechnet werden, wenn für b der effektive Gitterparameter b^* bei Raumtemperatur (T_r) eingesetzt wird. Da das Substrat die thermische Ausdehnung dominiert, ergibt sich:

$$b^*(T_r) = \left(1 - \frac{b(T_g) - b(T_r)}{b(T_g)}\right) a_p(T_g) \quad (1.25)$$

⁴Das Koordinatensystem liegt folgendermaßen: Die z -Achse steht senkrecht zur Schichtebene und die x - und y -Achsen liegen in der Schichtebene.

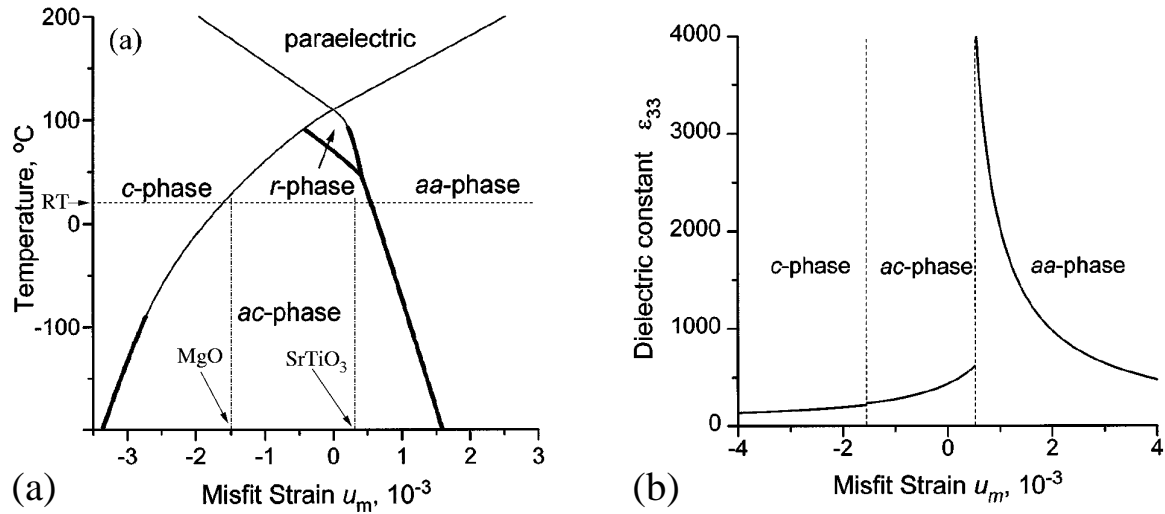


Abbildung 1.13: Auswirkung der Gitterfehlانpassung (*engl.: Misfit Strain*) eines dünnen epitaktischen BaTiO₃-Films auf einem kubischen Substrat: (a) auf das Phasendiagramm und (b) auf die z-Komponente der Dielektrizitätskonstante ϵ_{33} bei Raumtemperatur (aus [4]).

u_m ist dann gleich der Verzerrung aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung t_m . Die Werte sind in Tab. 1.24 aufgeführt und für MgO und SrTiO₃ auch in Abb. 1.13a eingezeichnet.

Auf MgO wird bei einer Wachstumstemperatur von 800°C bei Raumtemperatur die *ac*-Phase erwartet, wobei der Übergang zur *c*-Phase durch eine geringe Veränderung der Verzerrung stattfinden könnte. Auf SrTiO₃ sollte die *ac*-Phase gebildet werden.

Experimentell findet man allerdings häufig die Situation vor, dass der Film verschiedene Domänen aufweist. Die damit verbundene Änderung in der Verteilung der Spannung wird in neueren Rechnungen von Pertsev et al. berücksichtigt [5]. Bei sonst gleichen Annahmen kommen sie damit zu einem etwas modifizierten Phasendiagramm (Abb. 1.14).

Inwieweit die theoretischen Vorhersagen mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmen, wird in Kapitel 3 diskutiert.

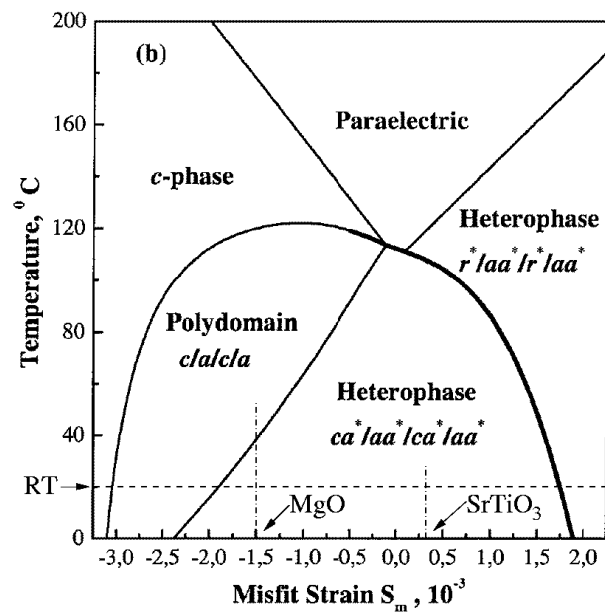


Abbildung 1.14: Auswirkung der Gitterfehlانpassung (*engl.: Misfit Strain*) auf das Phasendiagramm einer BaTiO₃-Schicht unter Berücksichtigung verschiedener Domänen (aus [5]).

1.5 Berechnung optischer Wellenleiter

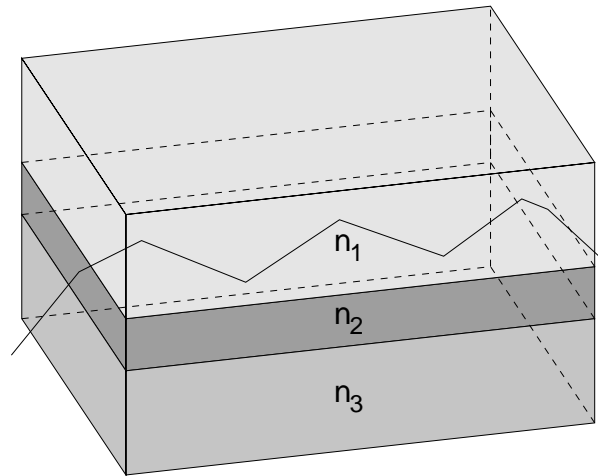


Abbildung 1.15: Planarwellenleiter

Bringt man eine höher brechende Schicht mit Brechungsindex n_2 zwischen zwei niederbrechende Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_3 , d.h. $n_2 > n_1$ und $n_2 > n_3$, dann gibt es einen Grenzwinkel $\theta_c = \min(\arccos(n_1/n_2), \arccos(n_3/n_2))$, ab dem ein Lichtstrahl an beiden Grenzflächen immer totalreflektiert wird (siehe Abb. 1.15). Der Strahl wird zickzackförmig in der Schicht geführt. Verringert man die Dicke der lichtführenden Schicht bis in die Größenordnung der Lichtwellenlänge, so kommt es zu einem interessanten Effekt: Es sind nicht mehr alle Winkel oberhalb des Grenzwinkels möglich und das Licht wird nur noch unter bestimmten diskreten Winkeln geführt. Die zu einem Winkel gehörende Feldverteilung wird *Mode* oder *Eigenmode* genannt. Je dünner die Schicht, desto weniger Moden sind in der Schicht ausbreitungsfähig. Die Moden und die Winkel unterscheiden sich für senkrecht zur Schicht (transversal magnetisch, TM) polarisiertem Licht von denen für parallel zur Schicht (transversal elektrisch, TE) polarisiertem Licht. Die lichtführende Schicht wird als Kern (*engl.: Core*), das äußere Medium als Passivierung oder Abschirmung (*engl.: Cladding*) bezeichnet.

Eine Mode mit dem Winkel θ_m ist nur ausbreitungsfähig, wenn die Phasendifferenz der ursprünglichen Welle und der zweifach reflektierten Welle ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist (siehe Abb. 1.16). Diese Phasendifferenz $\Delta\phi$ resultiert aus der Wegdifferenz zwischen \overline{AC} und \overline{AB} und den Phasensprüngen ϕ_{21} und ϕ_{23} durch die Reflexionen an den beiden Grenzflächen:

$$\Delta\phi = (\overline{AC} - \overline{AB}) \frac{2\pi}{\lambda} - \phi_{21} - \phi_{23} \quad (1.26)$$

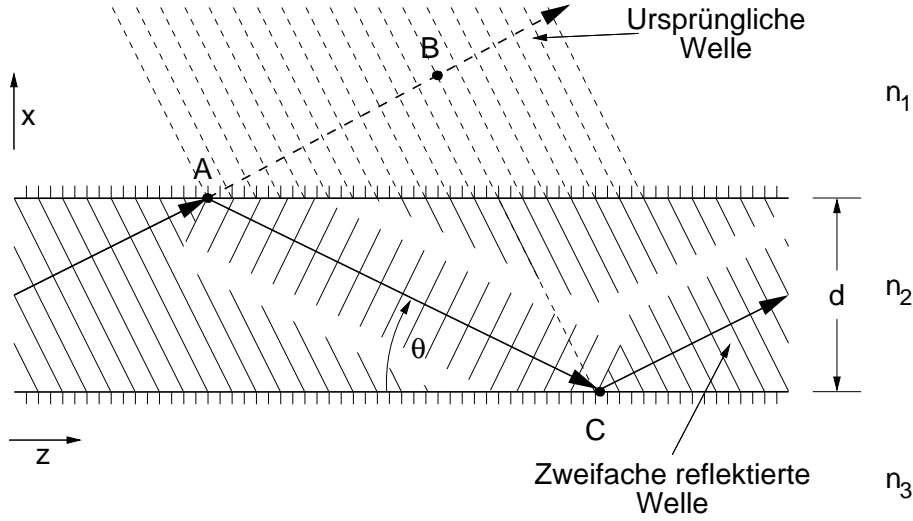


Abbildung 1.16: Ausbreitungsbedingung

Die Phasensprünge ϕ_{21} und ϕ_{23} kann man mit Hilfe der Fresnelschen Formeln bestimmen. Mit $\overline{AC} - \overline{AB} = 2d \sin \theta_m$ erhält man als Ausbreitungsbedingung für TE-Moden:

$$2d \sin \theta_m - 2 \arctan \left(\frac{\sqrt{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta_{c21}}}{\cos \theta_m} \right) - 2 \arctan \left(\frac{\sqrt{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta_{c23}}}{\cos \theta_m} \right) = 2\pi m \quad (1.27)$$

mit $m = 0, 1, 2, \dots$

Diese Gleichung kann nur graphisch oder numerisch gelöst werden. Es wurde ein Computerprogramm entwickelt, welches alle Modenwinkel θ_m für eine bestimmte Geometrie bei TE- oder TM-Polarisation berechnet.

Die z-Komponente des Wellenvektors \mathbf{k} der Mode m ist:

$$\beta_m = n_2 k_0 \cos \theta_m \quad (1.28)$$

Das Licht wird entlang der z-Richtung mit dieser Ausbreitungskonstante geführt. Analog kann man einer Mode einen Brechungsindex in Ausbreitungsrichtung, den Modenindex N_m , zuordnen:

$$N_m = n_2 \cos \theta_m \quad (1.29)$$

Die Mode mit dem kleinsten Winkel hat den höchsten Modenindex. Je dicker ein Wellenleiter ist, desto mehr Moden sind möglich. Auch die Brechzahldifferenz ist für die Anzahl der Moden mitverantwortlich: Je größer der Sprung zwischen Kern und Substrat bzw. Cladding, desto größer wird der kritische Winkel, unter dem Licht noch vollständig reflektiert wird, d.h. ein größerer Winkelbereich steht für die Ausbreitung des Lichts im Kern zur Verfügung.

Eine 1 μm dicke BaTiO_3 -Schicht ($n_2 = 2.4$) auf MgO ($n_3 = 1.73$) ohne Deckschicht ($n_1 = 1.0$) führt bei einer Wellenlänge von 633 nm 6 TE- und 5 TM-Moden. Die unterschiedlichen Ausbreitungskonstanten der Moden spiegeln sich in unterschiedlichen Laufzeiten für optische Signale wider, die in einem Multimode-Wellenleiter übertragen werden. Man spricht von der sog. Modendispersion. Monomodigkeit (d.h. nur eine Mode ist ausbreitungsfähig) wird für TE Polarisation unterhalb einer Dicke von 0.22 μm , für TM unterhalb von 0.26 μm im o.g. Schichtsystem erreicht.

1.5.1 Schichtcharakterisierung mit Hilfe der Modenindizes

Das Vorhandensein diskreter Moden kann zur Bestimmung der Schichtdicke d und des Brechungsindex n einer dünnen dielektrischen Schicht genutzt werden: Man bestimmt möglichst viele Modenindizes mit einer geeigneten Messapparatur (siehe Kap. 2, S. 51). Dann sucht man die Schichtparameter n und d , für die die Abweichung der gemessenen von den berechneten Modenindizes minimal ist. Da man für die Bestimmung von zwei unbekannten Parametern mindestens zwei Unabhängige braucht, können im Fall von BaTiO_3 auf MgO nur Schichten dicker 400 nm mit dieser Methode charakterisiert werden.

1.5.2 Simulation photonischer Bauelemente

Die Simulation photonischer Strukturen beruht auf den Lösungen der Helmholtz-Gleichung für die vorgegebene Geometrie. Analytisch lassen sich diese Berechnungen nur bei sehr einfachen Strukturen durchführen. Sobald zu Rippenwellenleitern oder zu z-varianten Strukturen übergegangen wird, werden komplexe numerische Verfahren zur Lösung der Gleichungen benötigt.

Die *Beam-Propagation-Method* (BPM) ist eine geeignete Methode zur Berechnung der Wellenausbreitung in komplexen Strukturen. Die Berechnung erfolgt im Frequenzraum für eine

festen Wellenlänge, d.h. es können keine Aussagen über das zeitliche Verhalten gemacht werden. Der Name erläutert das Prinzip der Methode: Ein vorgegebenes Feld wird schrittweise durch die Struktur propagiert. Das vorgegebene Feld ist meistens ein Gaußscher Strahl, kann aber eine beliebige Feldverteilung, z.B. auch eine vorher bestimmte Eigenmode der Struktur, sein.

Die Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit zwei unterschiedlichen Implementationen der BPM-Methode durchgeführt:

NG-BPM: Die *Novel-Generalized*-BPM basiert auf einer Operatorentwicklung [28]. Ihr Vorteil ist eine hohe Genauigkeit und die Existenz einer einfachen Fehlerabschätzung. Allerdings erfordert sie eine kleine Schrittweite in Ausbreitungsrichtung und ist somit sehr zeitaufwendig.

WA-BPM: Die *Wide-Angle*-BPM beruht auf Padé-Approximationen [29]. Bei etwas niedrigerer Genauigkeit erlaubt sie größere Schrittweiten und ist so wesentlich schneller als die NG-BPM.

Beide Verfahren erlauben im Gegensatz zur Standard-BPM größere Winkel gegen die Ausbreitungsrichtung (ca. 50° gegenüber 10°) [29]. Wegen der deutlich höheren Geschwindigkeit wurden fast alle Simulationen mit der WA-BPM gerechnet. Zur Kontrolle wurden einige Simulationen mit der NG-BPM überprüft. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Gepulste Laserdeposition

Die gepulste Laserdeposition (PLD) (*engl.: Pulsed Laser Deposition*) ist mittlerweile ein etabliertes Verfahren zur Herstellung der verschiedensten Dünnschichten [30]. Das Prinzip der PLD ist einfach: Die Strahlung eines energiereichen Lasers, der im Pulsbetrieb arbeitet, wird in einer Vakuumkammer auf ein Target fokussiert. Ab einer bestimmten Energiedichte wird das Material so stark erhitzt, dass es verdampft. Bei noch höheren Energiedichten werden sofort alle Bindungen aufgebrochen, das Material wird ionisiert und ein Plasma wird gebildet. Bringt man nun eine Probe in dieses Plasma, so wird sich dort eine Schicht abscheiden (siehe Abb. 2.2). Bei richtiger Wahl der Depositionsparameter wie Probentemperatur, Energiedichte auf dem Target, Kammeratmosphäre und Target-Proben-Abstand können auch epitaktische Schichten hergestellt werden.

Der große Vorteil dieser Methode ist, dass fast jedes Material abgeschieden werden kann, solange es das Laserlicht absorbiert. Bei Verwendung von Excimer-Lasern wie z.B. KrF oder ArF liegt die Wellenlänge bei 248 nm bzw. 193 nm, was Photonenenergien von 5 eV bzw. 6.4 eV entspricht. Nur die wenigsten Materialien sind in diesem Bereich noch transparent. Deshalb müssen die Linsen und Fenster für diese Laserstrahlung aus Saphir oder MgF_2 hergestellt werden. Als Target werden Einkristalle, gesinterte Keramiken oder Metalle verwendet.

Die Stöchiometrie des Ausgangsmaterials wird in den meisten Fällen sehr genau auf die Dünnschicht übertragen. Daher ist die Domäne der PLD vor allem die Schichtherstellung komplexer Materialien, wie etwa dem Hochtemperatur-Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Die Deposition kann in einer geeigneten Gasatmosphäre, oft O_2 oder N_2 , im Druckbereich bis zu 10^2 Pa durch-

geführt werden.

Der einfache Aufbau einer PLD Anlage soll aber nicht über die vielfältigen Phänomene hinwegtäuschen, die bei genauer Betrachtung auffallen und bei der Beschreibung des PLD Prozesses nicht vernachlässigt werden dürfen. Zu nennen sind hier z.B. die mit der Laserstrahlung einhergehende Modifikation der Targetoberfläche, die zur Aufräuhung und/oder Segregation führen kann, die weite Energieverteilung der Ionen und Atome im Plasma (bis zu 100 eV) und die daraus resultierenden Prozesse auf der Substratoberfläche (Mobilität der Addatome, Defektgenerierung und Ätzung).

Eine umfangreiche Darstellung der zu beachtenden Vorgänge enthält das Buch von Chrisey und Hubler [30].

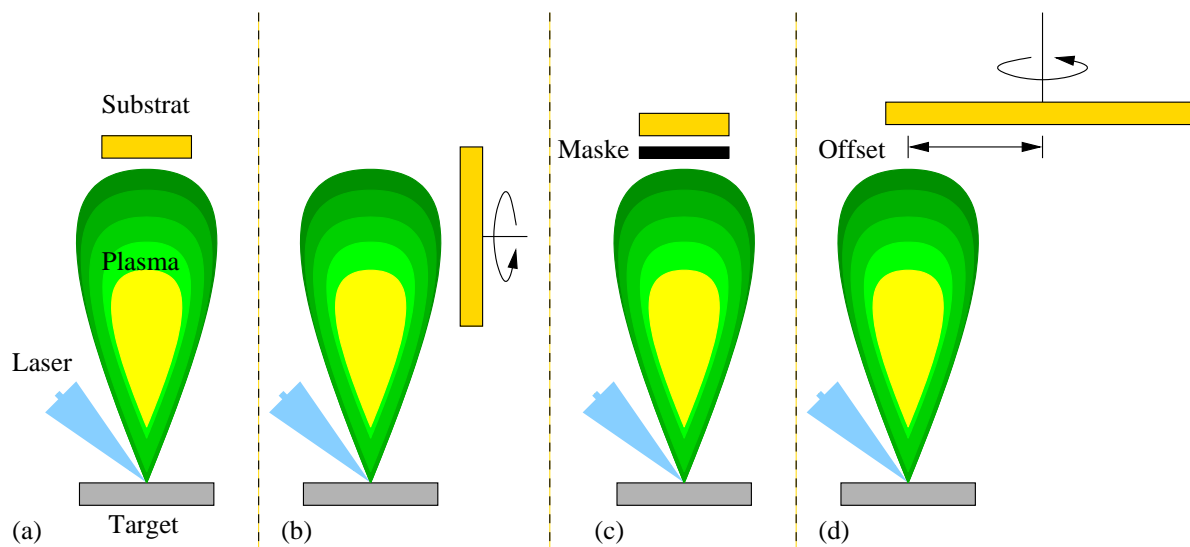


Abbildung 2.1: Die verschiedenen Ablationsgeometrien: (a) On-Axis-PLD, (b) Off-Axis-PLD, (c) Laser-MBE und (d) Offset-PLD.

Es hat sich gezeigt, dass die Ausrichtung des Substrats zum Plasma während der Deposition entscheidend für die Eigenschaften der hergestellten Schichten sein kann [31]. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Geometrien eingesetzt:

Senkrechte Plasma-Ausbreitung: *On-Axis*-PLD, das Plasma trifft senkrecht auf das Substrat, wie in Abb. 2.1a dargestellt.

Streifende Plasma-Ausbreitung: *Off-Axis*-PLD, das Plasma breitet sich entlang des Substrats aus und streift dabei am Substrat entlang (Abb. 2.1b). Das Substrat muss rotieren,

um eine gleichmäßige Schichtdicke zu erzielen.

Neben diesen beiden Anordnungen finden sich in der Literatur noch zwei weitere mögliche Geometrien: Bei der sogenannten *Laser-MBE*¹ (Abb. 2.1c) ist der direkte Weg zum Substrat durch eine Maske abgeblockt und die Beschichtung erfolgt auf der Oberseite. Die Ionen bzw. Atome gelangen nur über Stöße mit dem Prozessgas zum Substrat und sind daher, wie bei der klassischen Molekularstrahlepitaxie (MBE), fast vollständig thermalisiert. Bei der Offset-PLD (Abb. 2.1d) wird das Plasma auf den Rand eines sich drehenden Substrats gerichtet. Durch geeignete Wahl des Offsets und der übrigen Prozessparameter können so Substrate bis zu 75 mm Durchmesser homogen beschichtet werden [32].

2.1.1 Senkrechte Plasma-Ausbreitung (On-Axis)

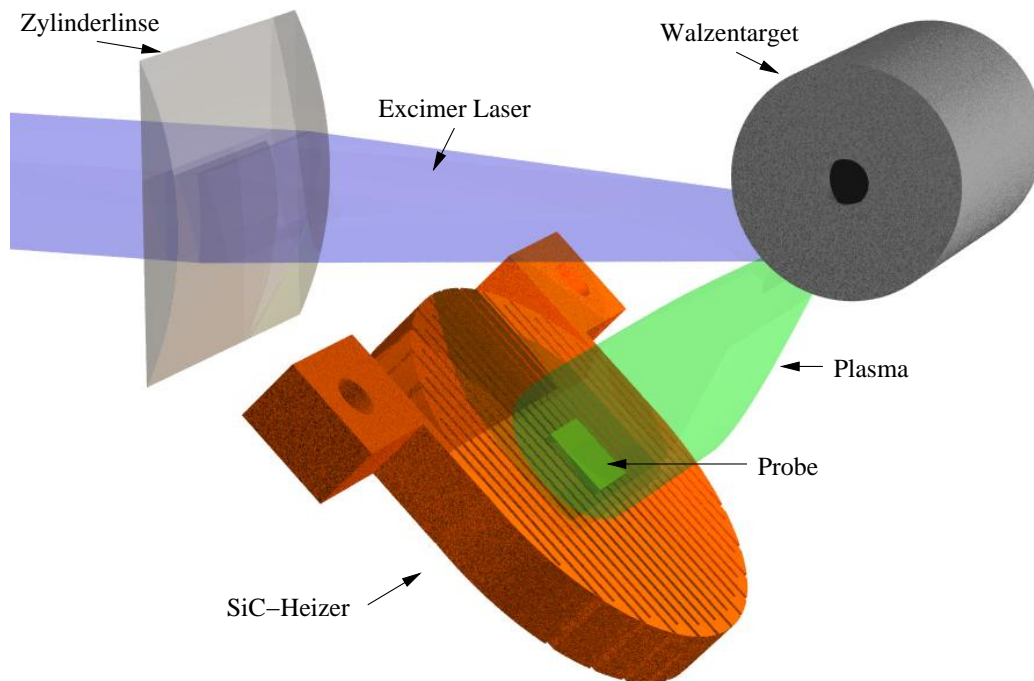


Abbildung 2.2: Schema der On-Axis-PLD-Anlage. Der Heizer ist für Substrate bis 50 mm Durchmesser dimensioniert.

Abb. 2.2 zeigt eine Zeichnung der verwendeten On-Axis-PLD Anlage. Der Strahl eines Lambda Physik LPX 305i Excimerlasers wird mit einer Zylinderlinse zu einer Linie auf ein sich

¹Teilweise wird dieser Begriff auch für normale On-Axis-PLD im UHV Druckbereich verwendet.

drehendes zylindrisches Target fokussiert. Der Fokus ist ca. 40 mm breit und ca. 0.5 mm hoch. Bei einer Pulsenergie von 1 J resultiert eine Energiedichte von 4 - 5 J/cm² auf dem Target. Da die Pulslänge nur ca. 25 ns beträgt, ergibt sich eine Leistungsdichte von 0.16 - 0.20 GW/cm². Der Laser wurde mit einer KrF Gasmischung betrieben, woraus sich die Wellenlänge von 248 nm ergibt.

Zur Herstellung von Multilagen können bis zu vier Targets auf einer Stange montiert und zum Wechseln mit einem Schrittmotor axial verschoben werden. Der Substrat-Target-Abstand kann ebenfalls mit Schrittmotoren variiert werden. Der gesamte Depositionsprozess wird von einem Computer gesteuert.

Die verwendeten BaTiO₃-Targets wurde von der Firma MatecK [33] geliefert und bestehen aus gesintertem Material in der gewünschten Zusammensetzung (Reinheit 99.9%). Die MgO-Schichten wurden durch reaktive Ablation von metallischem Mg in der Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Das von Crystec [34] gelieferte Y₂O₃:ZrO₂-Target wurde aus einem Einkristall mit 10 mol% Y₂O₃ gefertigt.

Das Substrat liegt auf einem resistiv geheizten SiC-Mäander-Ofen auf. Dieses Heizerkonzept hat sich sehr bewährt. Der Ofen kann in sehr kurzer Zeit aufgeheizt und abgekühlt werden (ca. 200°C/min) und kann in Sauerstoff bis zu Temperaturen von 1200°C genutzt werden. Da SiC ein Halbleiter ist und somit einen negativ-differentiellen temperaturabhängigen Widerstand besitzt, kann durch eine einfache Stromregelung die Temperatur des Ofens kontrolliert werden. Die Temperatur wird mit einem Strahlungspyrometer KT 19.43 der Firma Heitronics gemessen. Die meisten verwendeten Substrate sind im sichtbaren Spektralbereich und im nahen Infrarot transparent. Um die Substrattemperatur und nicht die Heizertemperatur zu messen, muss ein Pyrometer verwendet werden, das im tieferen Infrarot (7.5 - 8.2 µm) arbeitet. Die maximale Substratgröße beträgt 50 mm, wobei bei kleineren Proben der unbedeckte Teil des Ofens mit einer Maske aus SiO₂ abgedeckt wird.

Die Ablationskammer kann mit einer Drehschieberpumpe und mit einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe evakuiert werden. Der Basisdruck beträgt 10⁻³ Pa. Durch ein elektrisch geregeltes Ventil kann 1 - 100 ml O₂/min eingelassen werden und so ein O₂-Druck von 5 × 10⁻³ - 1 Pa bei Verwendung der Turbomolekularpumpe bzw. bis einige 100 Pa bei Verwendung der Drehschieberpumpe eingestellt werden.

2.1.2 Streifende Plasma-Ausbreitung (Off-Axis)

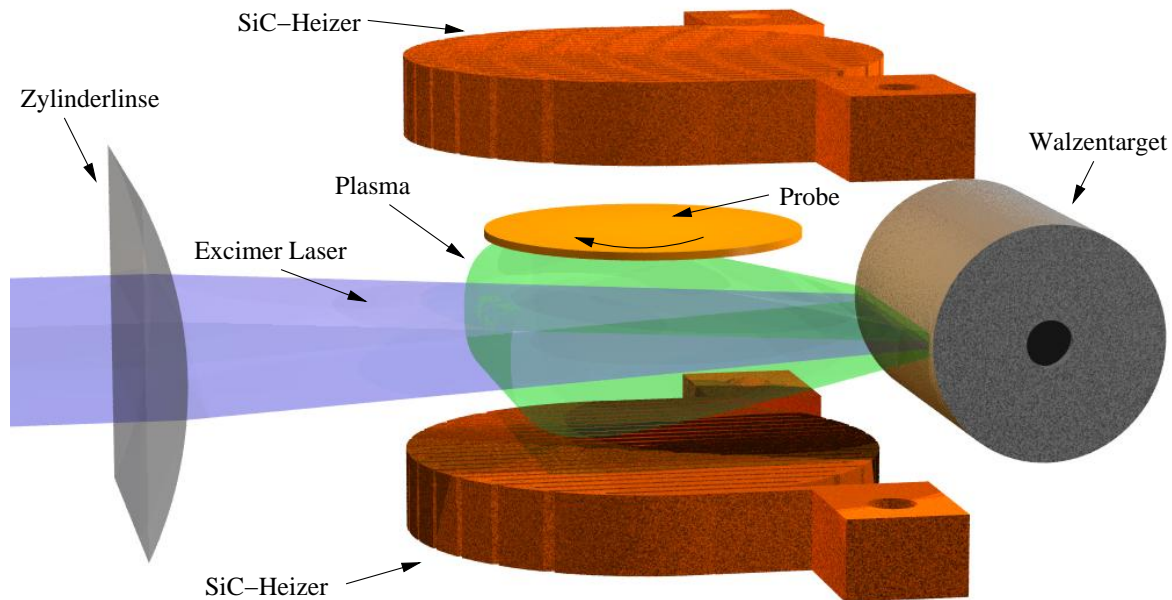


Abbildung 2.3: Schema der Off-Axis-PLD-Anlage. Die Substrathalterung ist in Abb. 2.4 dargestellt.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit bestand im Aufbau und Inbetriebnahme der im folgenden beschriebenen Off-Axis-PLD-Anlage. Die Konstruktion der Anlage stammt von Herrn Willi Zander. Auch bei dieser Anlage wird ein Lambda Physik LPX 305i Laser eingesetzt und die Fokussierung erfolgt identisch zur On-Axis-Anlage.

Die Inbetriebnahme erforderte einige konstruktive Änderungen, wie z.B. an der Substratrotation, damit diese auch bei den hohen Depositionstemperaturen funktionstüchtig blieb. Das Substrat liegt in einem Rahmen und wird nur am Rand gehalten. Durch verschiedene Halter können entweder ein Substrat mit 50 mm Durchmesser oder bis zu sieben Substrate der Größe $10 \times 10 \text{ mm}^2$ eingebaut werden. Der Rahmen selber wird von vier Zahnrädern gehalten und angetrieben (siehe Abb. 2.4). Ober- und unterhalb der Probe ist jeweils ein SiC-Mäander-Heizer platziert (siehe Abb. 2.3).

Die guten Eigenschaften der Öfen kommen auch in dieser Anordnung voll zum tragen. In Abb. 2.5 ist die Heizertemperatur bei konstantem Strom in Abhängigkeit von der Zeit und im Einsatz als Funktion des Stromes nach 20 min. aufgetragen. Man erkennt, dass die Temperatur

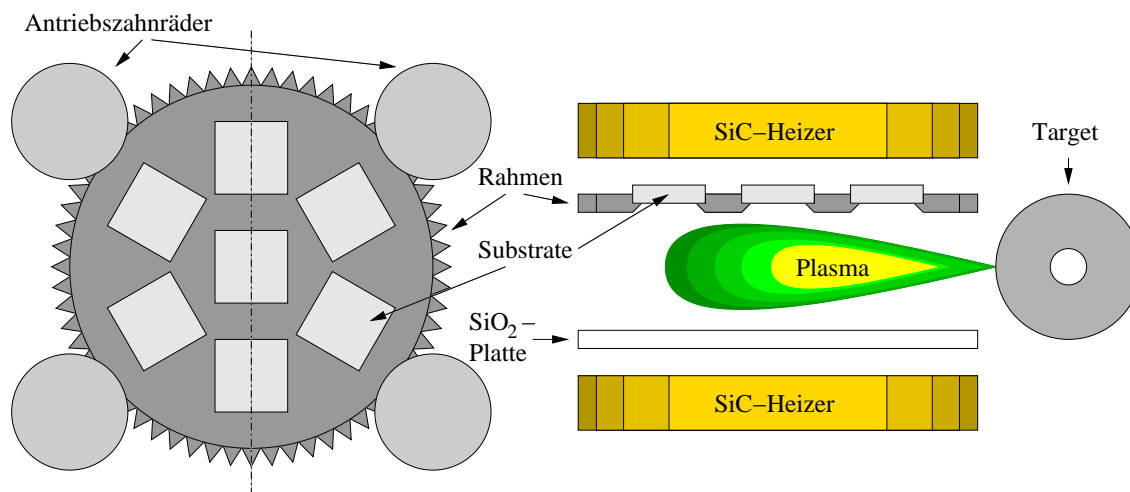
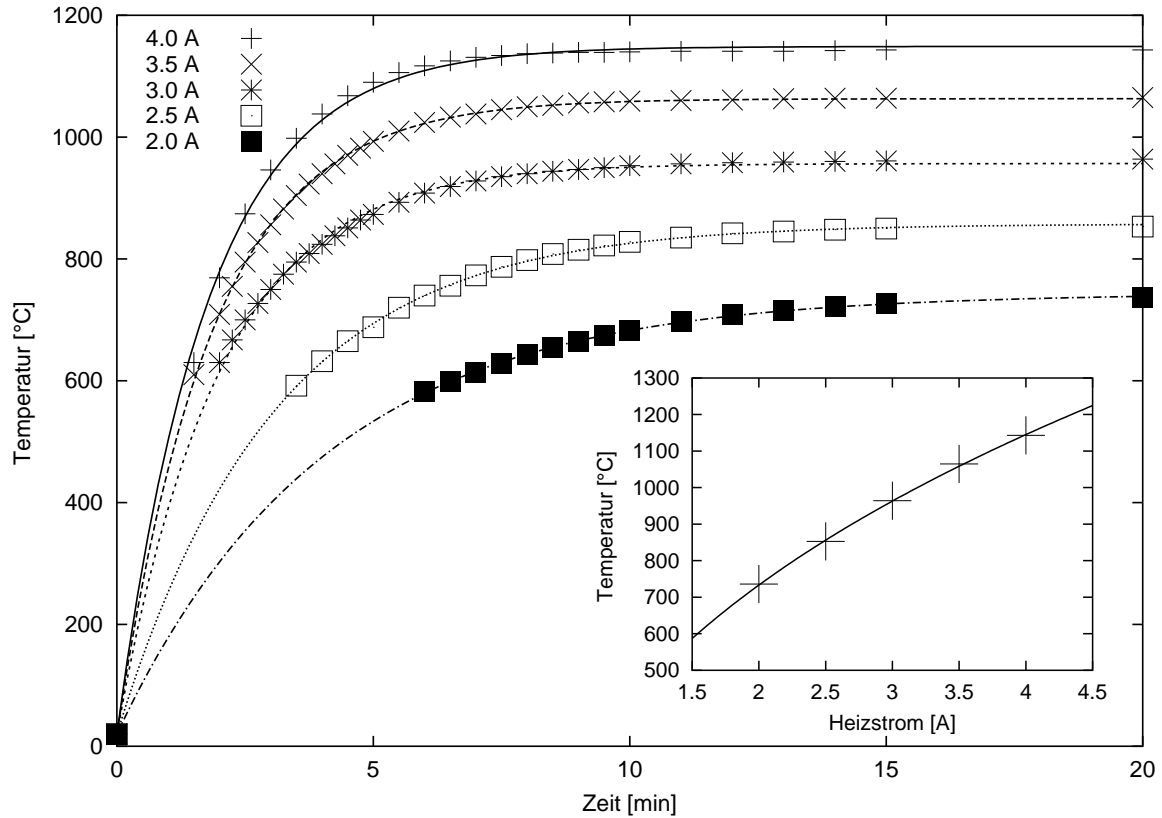


Abbildung 2.4: Substrathalterung in der Off-Axis-PLD-Anlage. Links ist die Aufsicht und rechts ein Schnitt durch den Rahmen mit eingelegten Substraten gezeigt.

nach einer Vorheizzeit von 15 - 20 min. sehr konstant bleibt. Daher wurde bei allen Beschichtungen immer mit einer Vorheizzeit von 20 min. gearbeitet. Die maximale Heizertemperatur beträgt ca. 1200°C bei 4.5 A. Diese Angaben beruhen auf einem Kammerdruck von 0.5 Pa. Bei höherem Druck liegen die Temperaturen etwas niedriger, da die thermischen Verluste durch das Gas zunehmen. Leider kann durch die Geometrie der Anlage die Temperatur der Substrate nicht pyrometrisch gemessen werden. Daher wurde die Substrattemperatur durch Vergleichsexperimente mit der On-Axis-Anlage abgeschätzt. Die Ergebnisse des Vergleichs lassen auf eine ca. 200°C niedrigere Substrattemperatur im Bereich von 900 - 1200°C schließen. Wichtiger als die genaue Kenntnis der Temperatur ist allerdings die Reproduzierbarkeit des Depositionsprozesses, die mit der Heizstromregelung ausgezeichnet ist.

Die Substrate werden von unten beschichtet. Über den unteren Heizer ist eine SiO₂-Scheibe gelegt, um eventuelle Verschmutzungen zu vermeiden. Hinter den Öfen befindet sich eine Targetstange, auf der wie bei der On-Axis-Anlage verschiedene Zylindertargets montiert werden können. Die Pumpanlage ist ebenfalls identisch, nur der Basisdruck beträgt aufgrund des deutlich kleineren Kammervolumens 10^{-4} Pa. Durch den niedrigeren Basisdruck kann der O₂-Druck bei Verwendung der Turbomolekularpumpe über einen etwas größeren Bereich, 5×10^{-4} - 1 Pa, eingestellt werden.

Auch diese Anlage wird vollständig durch ein Computerprogramm gesteuert, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit angefertigt wurde.



Abbildungung 2.5: Die Temperatur der Heizer in der Off-Axis-Anlage bei konstantem Strom als Funktion der Zeit. Der Einsatz zeigt die nach 20 min erreichte Temperatur in Abhängigkeit vom Heizstrom. Der Kammerdruck betrug bei allen Messungen 0.5 Pa.

2.1.3 Plasmaanalyse mittels Langmuir-Sonden

Bei dem Versuch, die in der On-Axis-Anlage ermittelten Parameter auf die Off-Axis-Anlage zu übertragen, fiel auf, dass die unterschiedliche Geometrie zu abweichenden optimalen Depositionsparametern führt. Um diese Unterschiede zu analysieren, wurde der Ionenstrom im Plasma in On- und Off-Axis Anordnung mittels Langmuir-Sonden untersucht. Eine umfangreiche Darstellung dieser und anderer Verfahren zur Plasmaanalyse ist im 5. Kapitel des Buches von Chrisey und Hubler zu finden [30]. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden direkt im Anschluss schon in diesem Kapitel vorgestellt, da sie im weiteren zur Erklärung der übrigen experimentellen Befunden benötigt werden.

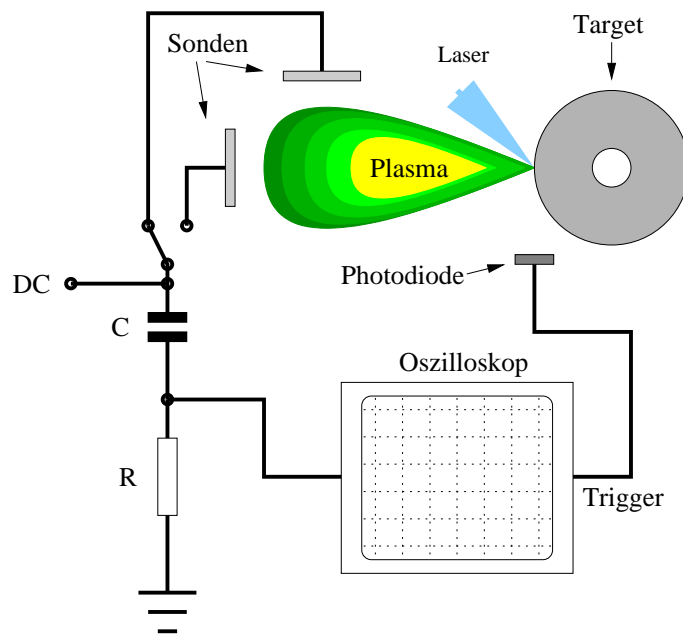


Abbildung 2.6: Schaltung zur Plasmaanalyse mit einer Langmuir-Sonde.

Die Funktionsweise einer Langmuir-Sonde ist sehr einfach, wie aus Abb. 2.6 ersichtlich wird. Eine kleine Metallplatte wird anstelle des Substrats in das Plasma gehalten. Die Ionen bzw. Elektronen, die auf die Metallplatte treffen, erzeugen einen Strom durch den Widerstand R . Die Spannung, die über dem Widerstand abfällt, wird mit einem Oszilloskop aufgenommen. Um den Strom durch die Elektronen im Plasma zu unterdrücken, kann über den DC Anschluss eine negative Biasspannung an die Sonde gelegt werden. Eine Spannung von -100 V reicht aus, um nur das Signal der Ionen zu erhalten. Der Kondensator C koppelt die Gleichspannung aus. Das Oszilloskop wird mit einer Fotodiode, die den Laserpuls registriert, getriggert.

Abb. 2.7 zeigt die gemessene Spannung für einen Laserschuss mit einer Energiedichte von 4 J/cm^2 auf das BaTiO_3 Target in On-Axis Geometrie im unteren Druckbereich. Zwischen 10^{-3} und 0.4 Pa ändert sich das Signal kaum: Die ersten Ionen treffen nach ca. $1\text{ }\mu\text{s}$ auf der Sonde ein. Ein schmaler Peak kann nach $2.4\text{ }\mu\text{s}$ und ein sehr breiter nach $4.4\text{ }\mu\text{s}$ beobachtet werden. Aus der Flugzeit und dem Target-Sonden-Abstand (4 cm) kann die mittlere kinetische Energie berechnet werden, falls die Peaks den einzelnen Ionensorten zugeordnet werden können. Diese Zuordnung ist allerdings ohne zusätzliche Information nur beschränkt möglich. Die Prozesse, die bei der Bildung des Plasmas ablaufen, sind sehr komplex und nur ansatzweise bekannt. Man geht davon aus, dass innerhalb des dichten Bereichs zu Beginn der Plasmabildung Stöße

der Ionen untereinander zu einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht führen [35]. Die Umwandlung von thermischer in kinetische Energie durch die adiabatische Expansion des Plasmas ins Vakuum führt dann zu folgender Ionengeschwindigkeit [36]:

$$v = \frac{2}{\gamma - 1} \left(\frac{\gamma k T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.1)$$

wobei γ das Verhältnis der spezifischen Wärmen C_p/C_v des Plasmas ist. Mit einem Wert $\gamma = 1.2$ führen typische Plasmatemperaturen von 10000 K dann z.B. zu Geschwindigkeiten von 2.5×10^4 m/s für Sauerstoffionen.

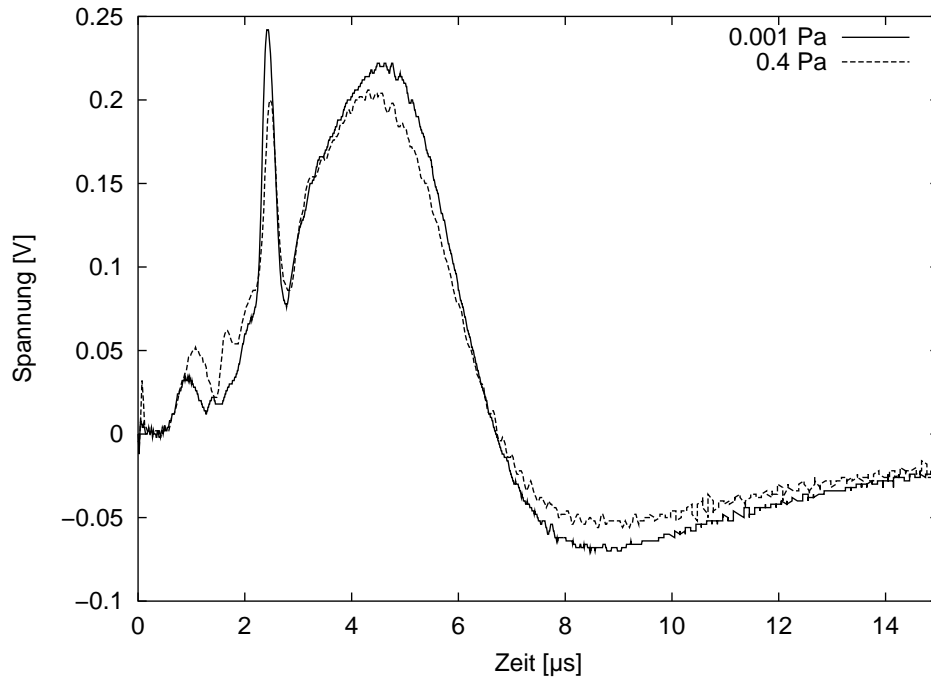


Abbildung 2.7: Signal der Langmuir-Sonde in On-Axis-Geometrie.

Im vorliegenden Fall ergibt sich für die schnellsten Ionen bei der Annahme, dass es sich um O^+ -Ionen handelt, eine mittlere Geschwindigkeit von $v_{O^+} = 4 \times 10^4$ m/s und entsprechend eine kinetische Energie von 133 eV. Für Ti^+ -bzw. Ba^+ -Ionen würde man aufgrund der deutlich höheren Massen Energien von ca. 500 bzw. 1400 eV erhalten, was beim Vergleich mit Werten aus der Literatur als zu hoch zu bewerten ist. Für die Peaks bei 2.4 und 4.4 μs erhält man für Ba^+ -Ionen eine Energie von ca. 200 eV bzw. 55 eV. Gottmann et al. [37] haben für

Ba^+ Ionen bei der Ablation von BaTiO_3 mittels orts- und zeitaufgelöster optischer Emissionsspektroskopie kinetische Energien bis zu 250 eV, bei einer mittleren kinetischen Energie von 100 eV, gemessen. Die Experimente fanden bei einem Sauerstoffdruck von 2 Pa, einer Laserenergiedichte von 2 J/cm^2 und einem Abstand von 0.5 und 1.5 cm statt.

Bis ca. 2 Pa ändert sich die Energieverteilung kaum, lediglich das Signal der schnellsten Ionen nimmt kontinuierlich ab. Mit zunehmendem Druck werden dann die gemessenen Peaks niedriger und breiter. Um die Signale gut vergleichen zu können, wurden sie in Abb. 2.8 normiert. So erkennt man deutlich, dass die Ionen bei höherem Druck durch Stöße mit den Sauerstoffmolekülen immer langsamer werden.

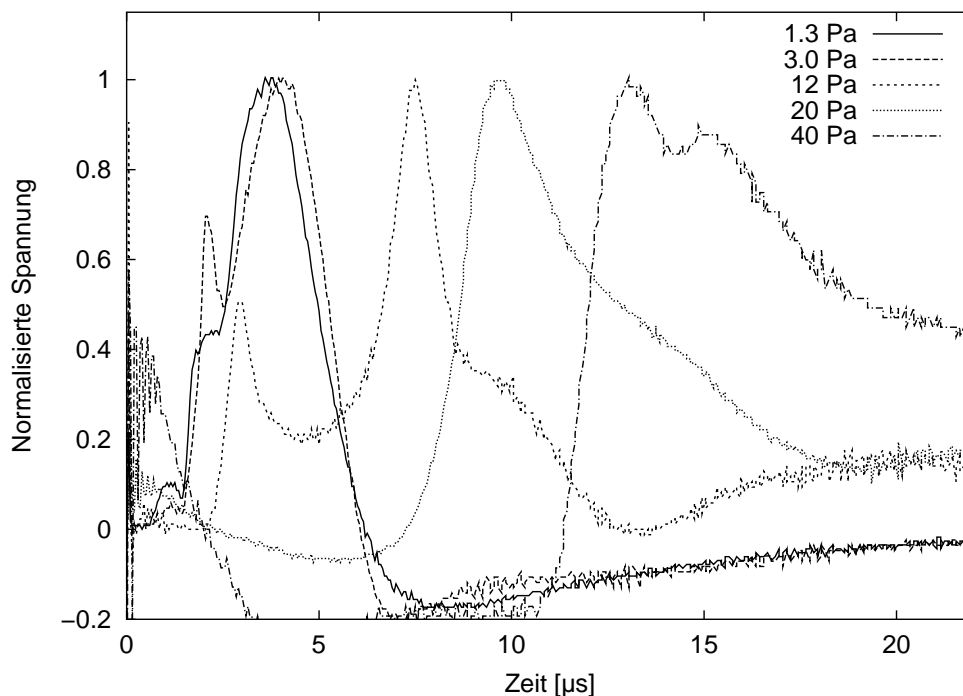


Abbildung 2.8: Normalisiertes Signal der Langmuir-Sonde in On-Axis-Geometrie.

Kippt man nun die Sonde in die Off-Axis-Geometrie, so ist im Druckbereich unter 0.1 Pa das Signal deutlich schwächer, d.h. viel weniger Ionen treffen auf die Metallplatte (siehe Abb. 2.9). Bei einem Druck von 2 Pa erreicht das Signal dann fast die Höhe des On-Axis Signals, wobei die Peaks aber etwas breiter sind.

Sehr interessant ist der Vergleich der gesamten Ladung, die man durch zeitliche Integration aus den Messwerten erhalten kann. Die ermittelten Werte sind in Abb. 2.10 als Funktion des

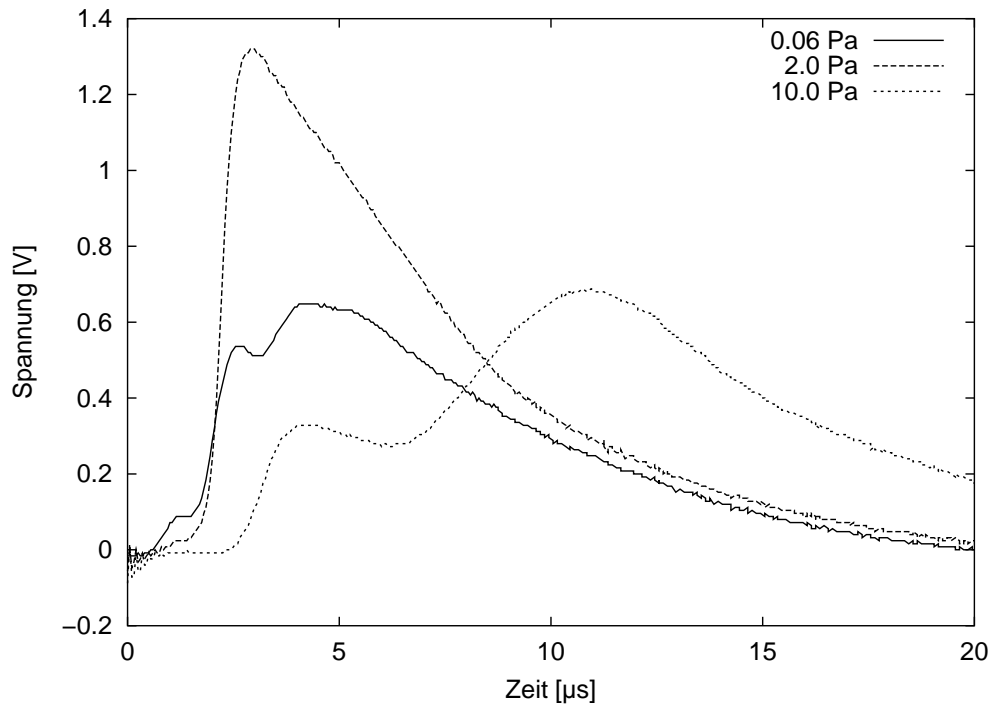


Abbildung 2.9: Signal der Langmuir-Sonde in Off-Axis-Geometrie.

Drucks für On- und Off-Axis-Geometrie aufgetragen. Bei der On-Axis-Anordnung bleibt die gesammelte Ladung bis 1 Pa ziemlich konstant, wohingegen in Off-Axis die Ladung von 10^{-3} bis 1 Pa deutlich zunimmt. Oberhalb von 1 Pa nimmt die Ladung dann für beide Geometrien fast identisch ab. Bei 1 Pa entspricht die mittlere freie Weglänge der Ionen gerade dem Target-Sonden-Abstand [38].

Zusammenfassend konnten anhand der Messungen mit den Langmuir-Sonden folgende Erkenntnisse für die kinetische Energie der Ionen im Plasma gewonnen werden:

1. Der Unterschied zwischen On- und Off-Axis Geometrie im Druckbereich kleiner 1 Pa beruht auf der unterschiedlichen winkelabhängigen Verteilung der kinetischen Energie der Ionen im Plasma. Es werden deutlich mehr schnelle Ionen (100 eV und mehr) nach vorne als zur Seite ausgeworfen.
2. Bei Drücken über 1 Pa werden die Ionen durch Stöße auf dem Weg zur Sonde abgebremst und gestreut, so dass in etwa die gleiche Menge Material auf beiden Sonden deponiert wird.

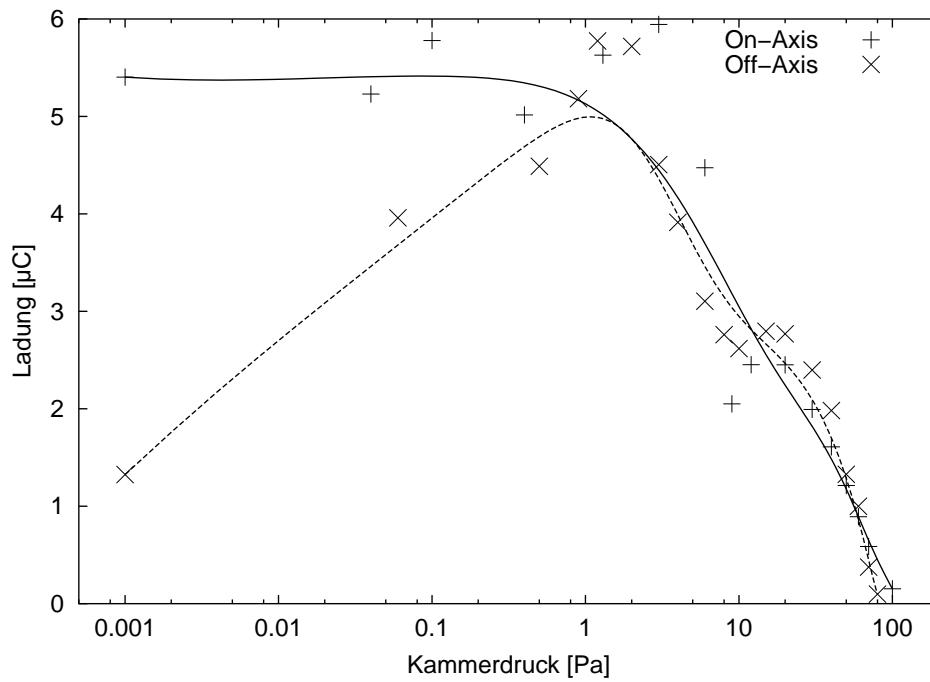


Abbildung 2.10: Die auf der Langmuir-Sonde gesammelte Ladung in Abhängigkeit vom Kammerdruck für On- und Off-Axis-Geometrie.

3. Der Druck, bei dem die Stoßprozesse einsetzen, entspricht dem Wert, bei dem die mittlere freie Weglänge der Ionen unter die Target-Sonden-Entfernung fällt.

2.1.4 Beugung schneller Elektronen unter streifendem Einfall (RHEED)

Die RHEED-Methode (*engl.: Reflection High Energy Electron Diffraction*) ist ein etabliertes Verfahren zur Oberflächenanalyse. Sie wird vor allem zur in-situ-Diagnostik bei der Molekularstrahlepitaxie eingesetzt, da es während der Deposition ohne negative Beeinflussung betrieben werden kann.

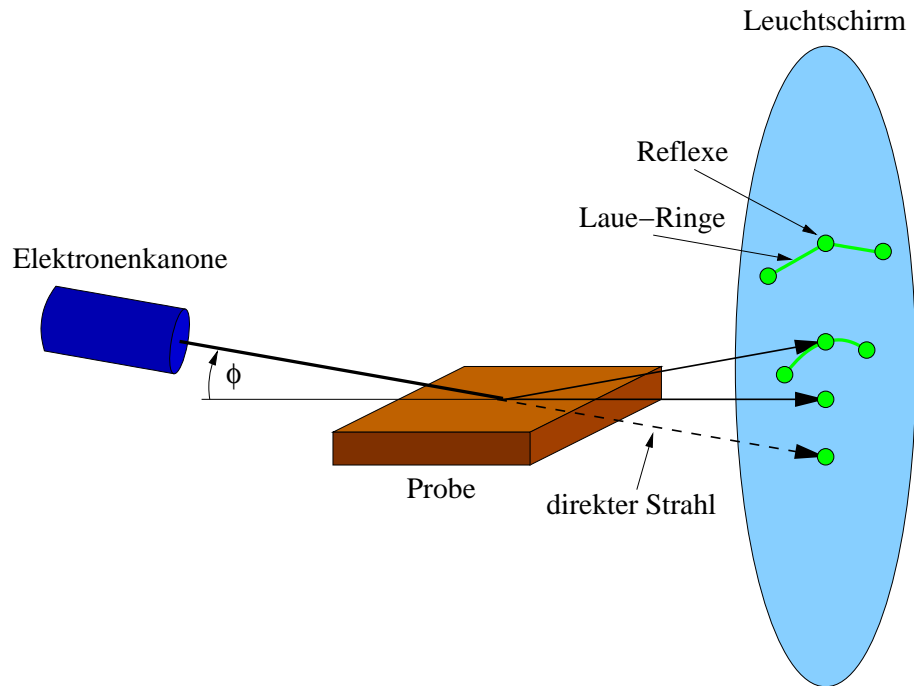


Abbildung 2.11: Funktionsprinzip einer RHEED-Anlage.

Im folgenden soll die Funktionsweise kurz erläutert werden. Weiterführende Details werde z.B. im Artikel von Mahan et al. [39] beschrieben.

Aus einer Elektronenkanone werden Elektronen mit einer Energie von 10 bis 50 keV unter einem flachen Winkel ϕ – typischerweise $1\text{--}3^\circ$ – auf das Substrat geschossen (siehe Abb. 2.11). Der streifende Einfall des Elektronenstrahls bewirkt eine hohe Oberflächenempfindlichkeit aufgrund der geringen vertikalen Eindringtiefe der Elektronen. Daher stellt die periodische Anordnung der Atome für die Elektronen ein zweidimensionales Beugungsgitter dar. Die an der Oberfläche elastisch gestreuten Elektronen treffen dann auf den Leuchtschirm und bilden das Beugungsmuster. Damit auf dem Leuchtschirm ein Reflex sichtbar wird, muss die von

Laue-Bedingung erfüllt sein:

$$(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} = m2\pi, \quad (2.2)$$

wobei \mathbf{k}' bzw. \mathbf{k} der Wellenvektor des gestreuten bzw. des einfallenden Elektrons, \mathbf{r} ein Vektor des Oberflächen-Gitters und m eine ganze Zahl ist. Die Reflexe einer Ordnung liegen auf den sogenannten Laue-Ringen. Ein ideales RHEED-Muster sollte nur Punkte zeigen, meist wird aber auch bei sehr glatten bzw. perfekten Kristalloberflächen ein streifiges Bild sichtbar (siehe Abb. 3.12). Die Ursache hierfür liegt in der relativ hohen Energie und damit kurzen Wellenlänge der Elektronen, dem flachen Einfallswinkel sowie den Nicht-Idealitäten des Elektronenstrahls². Der Abstand der beobachteten Linien ist umkehrt proportional zu dem Gitterparameter in Schichtebene senkrecht zur Einfallsrichtung des Elektronenstrahls.

Bis vor kurzem war diese Technik auf Ultrahochvakuum (UHV) -Bedingungen angewiesen, da zum einen die Filamente, welche die Elektronen liefern, bei Anwesenheit von Sauerstoff sehr schnell durchbrennen und zum anderen die Reichweite der Elektronen bei höheren Drücken zu gering wird, um von der Elektronenkanone zum Leuchtschirm zu gelangen.

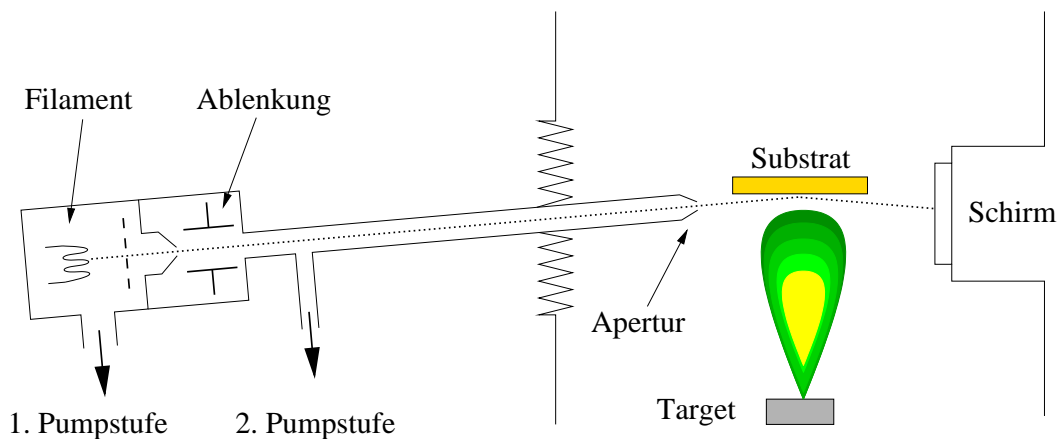


Abbildung 2.12: Skizze des doppelt-differentiell gepumpten RHEED-Systems.

Erst die Entwicklung des differentiell gepumpten RHEEDs erlaubt den Einsatz dieser sehr nützlichen Methode für die gepulste Laserdeposition [40]. Die Untersuchungen wurden während

²Dadurch ist der Radius der Ewald-Kugel sehr groß und die Geraden des reziproken Gitters schneiden sie in einem äußerst flachen Winkel und bilden eher Striche als Punkte.

eines Forschungsaufenthalt in den Bell-Laboratories der Firma Lucent Technologies, Murry Hill, USA, an den PLD Anlagen von Herrn Dr. Harold Y. Hwang durchgeführt. Die beiden Anlagen sind einmal mit einem einfach-differentiell und einmal mit einem doppelt-differentiell gepumpten RHEED-System ausgestattet. Das einfach-gepumpte RHEED kann bis zu einem O₂-Druck von 1 Pa, das doppelt-gepumpte bis zu 100 Pa betrieben werden.

In Abb. 2.12 ist das doppelt-differentiell gepumpte System skizziert. Das Durchbrennen wird durch ein- bzw. zweifaches differentiell Pumpen wirkungsvoll verhindert. Der Druck im evakuierten Rohr ist durch die kleinen Apertur (250 µm) deutlich niedriger als in der Kammer. Indem der Schirm noch möglichst nahe am Substrat montiert wird, reduziert sich der Weg der Elektronen durch den Bereich mit hohem Druck so stark, dass auch noch bei 50 - 100 Pa ein gutes Beugungsbild erzielt wird.

2.2 Strukturelle Charakterisierung

Zur strukturellen Charakterisierung der hergestellten Proben wurden die bekannten Verfahren der Dünnschichttechnik eingesetzt. Diese Methoden sind in der Literatur ausführlich beschrieben, weshalb im folgenden hauptsächlich auf die experimentellen Details der verwendeten Anlagen und nur sehr knapp auf die generellen Funktionsweisen eingegangen wird.

2.2.1 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie / Channeling

Bei der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (*engl.: Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS*)) handelt es sich um eine äußerst nützliche Technik zur Dünnschichtuntersuchung. Hochbeschleunigte Ionen – meist He⁺ – mit einer Energie im Bereich von 1 - 5 MeV werden auf die Probenoberfläche gelenkt und das energieaufgelöste Spektrum der an den Atomkernen elastisch zurückgestreuten Ionen aufgenommen. Das so gemessene Spektrum erlaubt die Bestimmung der tiefeaufgelösten Stöchiometrie sowie der Schichtdicke der Probe.

Wird der Ionenstrahl genau parallel zu einer Kristallachse ausgerichtet, sinkt die Rückstreurrate stark ab, da die Ionen in den Kristallkanälen geführt werden und so viel tiefer in den Kristall eindringen. Teilt bzw. normiert man das so gemessene *Channeling-Spektrum* durch das *normale* Spektrum, so erhält man den *Channeling Yield*. Der Minimalwert des Channeling-Yields ist

ein zuverlässiges Maß für die Kristallqualität und wird als Channeling-Minimum-Yield (χ_{min}) angegeben.

Bei der normalen Messung ist es wichtig, dass keine Channeling-Effekte auftreten, da sonst die Stöchiometrie verfälscht wird. Aus diesem Grund wird die Probe ca. 5° gegen eine Kristallachse verkippt und während der Messung gedreht. Die Orientierung der Kristallachsen zum Ionenstrahl ist dann mehr oder wenig zufällig, weshalb diese Messung *Random-Messung* genannt wird. Eingehende Beschreibungen enthalten die Bücher von Chu et al. [41] für die RBS- und von Mayer und Rimini [42] für die Channeling-Methode.

Die Experimente wurden am Tandembeschleuniger des Instituts für Festkörperphysik im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Es wurde immer mit He^+ -Ionen mit einer Energie von 1.4 MeV gemessen. Der Strahlstrom lag typischerweise im Bereich von 10 - 12 nA. Der Detektor wurde im Winkel von 170° zum Ionenstrahl positioniert³. Die Messdaten wurden über eine Simulation der Spektren mit dem Computerprogramm RUMP ausgewertet [43].

2.2.2 Röntgenbeugung

Die Gitterparameter der Schichten wurden mittels Röntgenbeugung bestimmt (siehe z.B. [17, S. 30]). Normale θ - 2θ -Scans wurden zur Bestimmung des Gitterparameters senkrecht (*engl.: out-of-plane*) d_\perp und verkippte zur Bestimmung des Gitterparameters parallel zur Oberfläche (*engl.: in-plane*) d_\parallel mit einem Diffraktometer der Firma Seifert aufgenommen. Desweiteren wurden zur Überprüfung der Orientierung Φ -Scans und zur Bestimmung der Kristallqualität Rocking-Kurven mit dieser Anlage aufgenommen. Die Strahlung wird mit einer Röntgenröhre mit Kupferanode erzeugt, die mit einer Spannung von 40 kV bei einem Strom von 40 mA betrieben wird. Ein Nickelfilter unterdrückt den kontinuierlichen Anteil der Strahlung, so dass sie nur aus den charakteristischen Linien Cu K_{α_1} ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) und Cu K_{α_2} ($\lambda = 0.15444 \text{ nm}$) besteht⁴.

³180° entsprechen der genauen Rückstreuung.

⁴Die sehr schwache Cu K_β ($\lambda = 0.13922 \text{ nm}$) Linie tritt bei dünnen Schichten nur bei sehr guter struktureller Ordnung in Erscheinung.

2.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Etliche Schichten wurden von Herrn C.H. Lei vom Institut für Festkörperphysik des Forschungszentrums Jülich mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Für Querschnittsaufnahmen (*engl.: cross-sectional*) wurden die Proben zuerst in $2 \times 1 \text{ mm}^2$ große Stücke gesägt, diese Schicht an Schicht aufeinander geklebt und in Epoxyharz eingebettet. Nach dem Aushärten wurden dann Scheiben mit 3 mm Durchmesser herausgeschnitten. Für Oberflächenaufnahmen (*engl.: plan-view*) wurden direkt Scheiben mit 3 mm Durchmesser herausgeschnitten. Durch sorgfältiges Schleifen und Polieren, für *plan-view* von der Substratseite, wurden die Proben dann bis auf $10 \text{ }\mu\text{m}$ heruntergedünnt. Schließlich wurden sie mit einem Ionenstrahl in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Halterung auf die erforderliche Dicke von einigen Nanometern gebracht.

Die Hochauflösungs-TEM-Aufnahmen wurden mit einem JEOL 4000 EX Mikroskop bei einer Betriebsspannung von 400 kV und die normalen TEMs mit einem JEOL 2000 EX (200 kV) angefertigt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in [23, 44, 45, 46] veröffentlicht.

2.2.4 Rasterkraftmikroskopie

Für optische Anwendungen sind glatte Oberflächen notwendig. Die Oberflächenmorphologie und die mittlere (Oberflächen-) Rauigkeit wurden mit der Raster-Kraft-Mikroskopie (*engl.: Atomic-Force-Microscopy, AFM*) bestimmt. Die mittlere Rauigkeit wird aus den Höhenwerten einer Topographiemessung nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\sigma_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i,j} (z_{ij} - \bar{z})^2}, \quad (2.3)$$

mit den $N \times N$ Höhenwerten z_{ij} und der mittleren Höhe \bar{z} . Die Experimente wurden mit einem Gerät vom Typ Nanoscope III der Firma Digital Instruments im Tapping-Mode durchgeführt.

Weiterhin wurden ausgewählte Proben von Herrn F. Schlaphof vom Institut für angewandte Photophysik der TU-Dresden mit einem speziellen AFM im sogenannten *PiezoResponse-Mode* analysiert. Dabei wird an die AFM-Spitze eine Spannung gelegt und so ein elektrisches Feld in der Schicht erzeugt. Ist das Feld größer als das Koerzitivfeld einer ferroelektrischen Schichten, so wird diese lokal umpolarisiert. Bei geringer Spannung kann die Polarisation über den inversen piezoelektrischen Effekt als eine Dickenänderung oder eine Verzerrung in

Schichtebene mittels der AFM-Spitze wieder detektiert werden. Eine detaillierte Darstellung dieser Technik ist in [47] enthalten.

2.3 Optische Charakterisierung

2.3.1 Prismenkopplung

Die hergestellten Schichten wurden zur Bestimmung des Brechungsindizes mit der Methode der Prismenkopplung charakterisiert. Dabei wird das Licht eines Lasers, in diesem Fall eines He-Ne-Lasers, über ein Prisma in die zu untersuchende Schicht eingekoppelt. Auf diese Weise kann man die Modenindizes und daraus die Dicke und den Brechungsindex der Schicht bzw. des Planarwellenleiters für TE- und TM-Polarisation bestimmen. Durch eine Erweiterung des experimentellen Aufbaus ist auch eine modenselektive Dämpfungsmessung möglich.

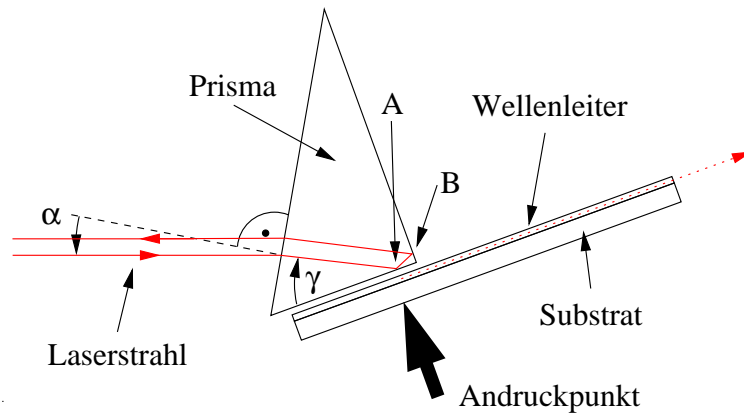


Abbildung 2.13: Funktionsweise der Prismenkopplung.

Der Laserstrahl trifft im Winkel α auf die lange Seite des Prismas mit dem Brechungsindex n_p . Am Punkt A an der Unterseite sowie am Punkt B an der Rückseite des Prismas wird das Licht totalreflektiert. Wegen des rechten Winkels läuft der reflektierte Strahl parallel zum einfallenden Strahl. Wird nun ein Wellenleiter an die Unterseite des Prismas gepresst, kann das evaneszente Feld, welches am Punkt A aus dem Prisma herausreicht, eine Mode im Wellenleiter anregen. Dazu muss die Komponente des Wellenvektors parallel zum Wellenleiter im Prisma $k_p^{\parallel} = k_0 n_p \cos \gamma$ gleich dem Wellenvektor einer Mode $\beta_m = k_0 N_m$ sein. Führt man den effektiven Brechungsindex $n_{eff} = n_p \cos \gamma$ ein, so muss für eine Anregung gelten:

$$n_{eff} = N_m \quad (2.4)$$

Der Winkel γ hängt bei einem $60^\circ/30^\circ/90^\circ$ -Prisma wie folgt vom Winkel α ab:

$$\gamma = 180^\circ - 60^\circ - (90^\circ - \alpha_p) = 30^\circ + \arcsin \frac{\sin \alpha}{n_p}. \quad (2.5)$$

Wird bei einem Einfallswinkel α_m eine Mode angeregt, so ergibt sich der Modenindex zu:

$$N_m = n_p \cos \left(30^\circ + \arcsin \frac{\sin \alpha}{n_p} \right). \quad (2.6)$$

Oder umgekehrt, um eine Mode mit Modenindex N_m anzuregen, muss α auf

$$\alpha_m = \arcsin(n_p \sin(\gamma - 30^\circ)) = \arcsin \left(n_p \sin \left(\arccos \frac{N_m}{n_p} - 30^\circ \right) \right) \quad (2.7)$$

eingestellt werden.

Die Modenindizes N_m liegen zwischen dem Brechungsindex der wellenleitenden Schicht und dem des Substrats. Um alle Moden anregen zu können, muss der Brechungsindex des Prismas etwas größer als der der Schicht sein. Die verwendeten Rutil Prismen haben bei einer Wellenlänge von 633 nm einen Brechungsindex von $n_p^{TE} = 2.8719$ und $n_p^{TM} = 2.5837$. Damit lassen sich alle Moden einer BaTiO_3 -Schicht mit $n_{WL} \simeq 2.4$ auf MgO mit $n_{Subs} = 1.74$ anregen.

3 Ergebnisse

3.1 BaTiO₃-Schichten auf MgO

Das Schichtsystem BaTiO₃ auf MgO wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit am eingehendsten untersucht. Die vorangegangene Arbeit von Herrn L. Beckers [22] hatte gezeigt, dass MgO als Substrat sehr gut geeignet ist, um darauf mittels On-Axis-PLD einkristalline BaTiO₃-Schichten für optische Anwendungen herzustellen.

Ausgehend von diesen ersten Ergebnissen wurde nun das Wachstum der Schichten wesentlich genauer untersucht und insbesondere der Einfluss der bisher nicht variierten Parameter – Ablationsgeometrie (On-Axis versus Off-Axis) und Leistungsdichte des Lasers auf dem Target – optimiert. Desweiteren wurde die Nukleation, d.h. die ersten Schritte des Schichtwachstums, mittels RHEED beobachtet.

3.1.1 Einfluss der Ablationsgeometrie

On-Axis

Die strukturellen Eigenschaften mittels On-Axis-PLD hergestellter BaTiO₃-Schichten auf MgO sind ausführlich in [22] beschrieben. Bei den dort angegebenen *optimalen* Herstellungsparmetern – einem Sauerstoffdruck von 0.2-0.4 Pa, einer Substrattemperatur¹ T_s von 800°C,

¹Die Temperaturangaben in [22, 48] basieren auf Messungen mit einem Pyrometer im sichtbaren Spektralbereich. Aufgrund der Transparenz von MgO wurde damit die Heizertemperatur gemessen. Vergleichsmessungen im tieferen Infrarot (siehe S. 37) haben eine ca. 200°C niedrigere Substrattemperatur als dort angegeben gezeigt.

einem Target-Substrat-Abstand von 4 cm und einer Laserleistung von 1 J/Puls (\Rightarrow Leistungsdichte: 4-5 J/cm²) – können epitaktische BaTiO₃-Schichten mit hervorragenden strukturellen und optischen Eigenschaften auf MgO Substraten abgeschieden werden [48].

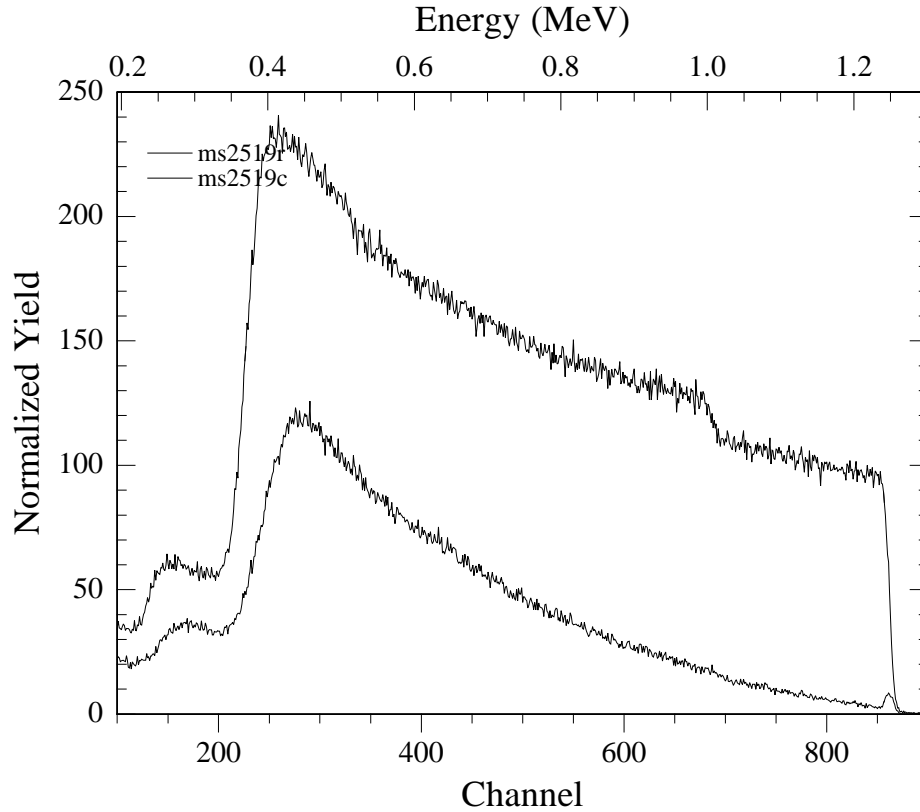


Abbildung 3.1: RBS/Channeling-Spektrum einer 855 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf MgO, hergestellt bei 800°C, $p_{O_2} = 0.2$ Pa mit ca. 1 J/Puls in On-Axis.

Ein RBS-Spektrum einer bei den o.g. Parametern hergestellten Schicht ist in Abb. 3.1 aufgetragen. Die Simulation ergab eine Schichtdicke von 855 nm und ein Ba:Ti-Verhältnis von 1:1 im Rahmen der Messgenauigkeit (ca. 1%). Das niedrige Channeling-Minimum-Yield (χ_{min}) von 2.5% verdeutlicht die gute Kristallqualität, die auch durch die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen bestätigt wird. Im θ -2 θ -Scan sind neben den Substrat-Reflexen nur die (00 l)-Reflexe von BaTiO₃ sichtbar (siehe Abb. 3.2a) und die Rockingkurvenbreite ($\Delta\omega$) des BaTiO₃ (002)-Reflexes beträgt 0.52° (siehe Abb. 3.2b).

Eine Analyse des Röntgenspektrums zeigt, dass der Gitterparameter senkrecht zur Oberfläche

d_{\perp} größer ist als der Gitterparameter in der Schicht d_{\parallel} . Dabei ist d_{\perp} kleiner als der große Gitterparameter c des Volumenkristalls in der tetragonalen Phase und d_{\parallel} größer als der kurze Gitterparameter a . Das Volumen der Einheitszelle ist gegenüber dem Volumenkristall vergrößert und die Tetragonalität verringert.

Geht man davon aus, dass sich die Schichten bei Raumtemperatur auch in der tetragonalen Phase befinden, so kann man sie als c -achsenorientiert bezeichnen, d.h. die längere Achse steht senkrecht zur Schichtebene.

Die strukturellen Eigenschaften spiegeln sich in den ebenfalls guten optischen Eigenschaften. Herr A. Eckau hat in seiner Disseration die Schichten optisch charakterisiert [49]. Mittels Prismenkopplung konnten für planare Wellenleiter bei einer Wellenlänge von 633 nm Verluste unter 3 dB/cm bestimmt werden.

Die Brechungsindizes lagen bei dieser Wellenlänge im Bereich von 2.34 - 2.37 in der Schichtebene (n_{TE}) und 2.32 - 2.34 senkrecht zur Schichtebene (n_{TM}). Die entsprechende Volumen kristallwerte sind in der Literatur mit $n_o = 2.360$ und $n_e = 2.412$ angegeben [50]. Die niedrigeren Brechnungsindizes können anhand der größeren Gitterparameter mit einer geringeren Dichte erklärt werden.

Die Doppelbrechung $\Delta n_{TM} - n_{TE}$ bzw. $n_e - n_o$ beträgt mit -0.01 bis -0.03 analog zur Tetragonalität auch weniger als beim Volumenkristall (-0.052).

Die Ursachen für eine Abweichung der Gitterparameter und der Brechungsindizes von den Volumenkristallwerten werden in Abschnitt 3.1.2 diskutiert.

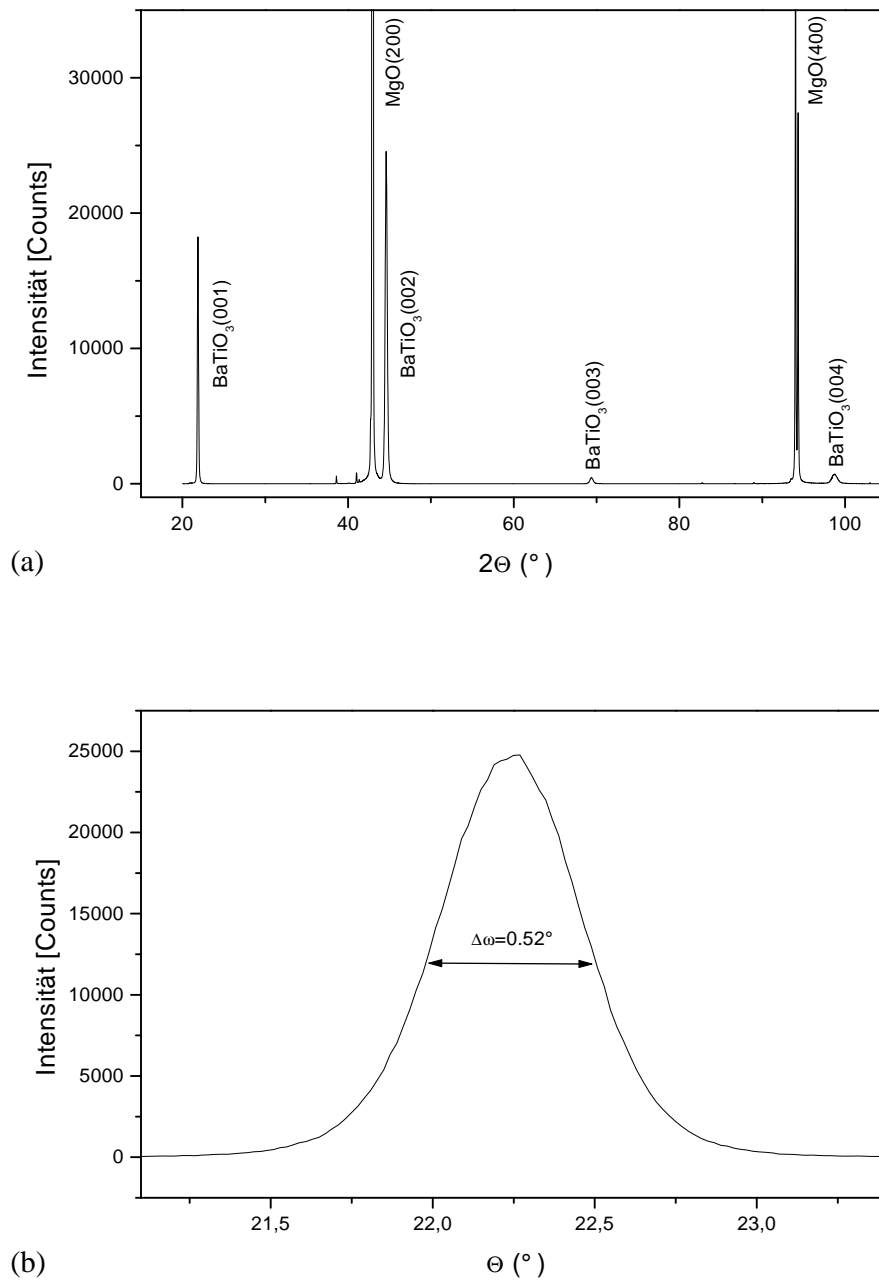


Abbildung 3.2: (a) θ - 2θ -Scan und (b) die Rockingkurve des BaTiO_3 (002)-Reflexes der gleichen Schicht wie in Abb. 3.1.

Off-Axis

Trotz intensiver Versuche konnten in der Off-Axis-Anlage keine zu den On-Axis äquivalenten BaTiO₃-Schichten auf MgO gewachsen werden. Die optimierten Parameter sind sehr ähnlich zur On-Axis-Anlage. Die besten Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 850°C, $p_{O_2} = 0.2$ Pa und einer Laserleistung von 1 J/Puls hergestellt, wobei das Temperaturfenster kleiner als in der On-Axis-Anordnung war und die optimale Temperatur relativ stark vom Druck abhängt. Die Wachstumsrate beträgt bei diesen Parametern 0.07 nm/Puls bzw. 1.75 nm/s bei einer Laser-Repetitionsrate von 25 Hz und ist damit um den Faktor 7 niedriger als in On-Axis (0.5 nm/Puls).

In Abb. 3.3 ist das χ_{min} für Schichten mit einer Dicke von 150 - 170 nm in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei einem Sauerstoffdruck von 0.2 und 0.5 Pa aufgetragen.

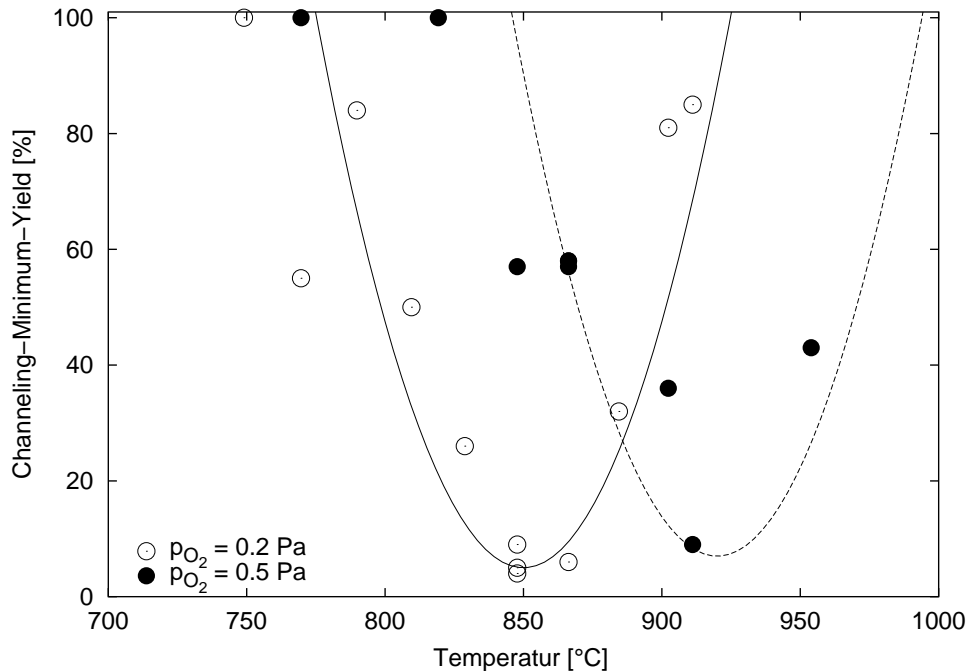


Abbildung 3.3: Das χ_{min} für Schichten mit einer Dicke von 150 - 170 nm in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei einem Sauerstoffdruck von 0.2 und 0.5 Pa.

Das χ_{min} der besten Schichten betrug ca. 5% bei einer Schichtdicke von 170 nm (siehe Abb. 3.5a) und nahm für dickere Schichten deutlich zu. Bei 535 nm konnte nur noch ein χ_{min} von 14% erreicht werden (Abb. 3.5b). Das Ba:Ti-Verhältnis beträgt wie in On-Axis 1:1, weshalb

eine Fehlstöchiometrie als Grund für das schlechtere Wachstum ausgeschlossen werden kann.

Abb. 3.4 zeigt eine Aufnahme dieser Schicht mit einem optischen Mikroskop bei 1000-facher Vergrößerung. Es fällt eine deutliche Rauigkeit der Oberfläche auf. Eine Reduzierung der Laser-Repetitionsrate zeigte keine signifikante Änderung der Oberflächenmorphologie. Kim et al. berichten, dass die Repetitionsrate einen starken Einfluss auf die Rauigkeit von BaTiO_3 -Schichten hat [51]. Allerdings betrug der Druck in ihrer On-Axis-PLD-Kammer 7 Pa und war damit nach den vorliegenden Erkenntnissen zu hoch.

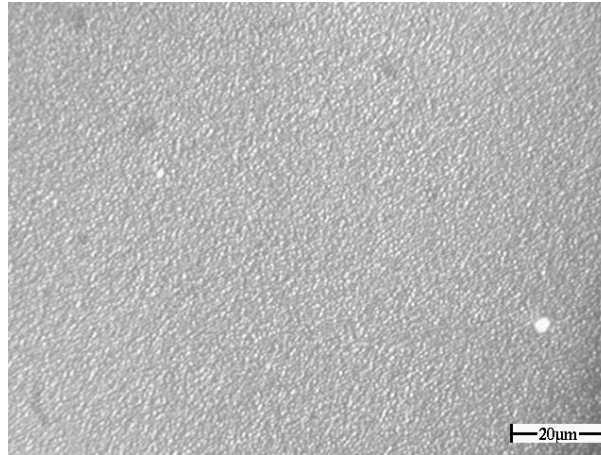


Abbildung 3.4: Aufsicht auf eine 535 nm dicke BaTiO_3 -Schicht auf MgO (Off-Axis) mit einem optischen Mikroskop bei 1000-facher Vergrößerung.

Aufgrund der Rauigkeit konnten keine optischen Messungen mit der Prismenkopplung vorgenommen werden, da ein Einkoppeln von Licht über das Prisma nur bei sehr glatten Schichten möglich ist.

Da die übrigen Depositionsparameter sehr ähnlich zu den On-Axis-Parametern sind, bleibt als Ursache nur die Geometrie selbst und damit die unterschiedliche kinetische Energie der Ionen im Plasma. Offenbar sind für ein gutes Wachstum von BaTiO_3 auf MgO hochenergetische Ionen im Plasma notwendig. Das wird auch durch Experimente in On-Axis Geometrie bestätigt: Sobald der Druck während der Ablation mehr als ca. 5 Pa beträgt, wird das χ_{min} , also die Kristallqualität, deutlich schlechter. Und ab ca. 5 Pa ist auch das Langmuir-Signal der schnellen Ionen im Plasma stark reduziert.

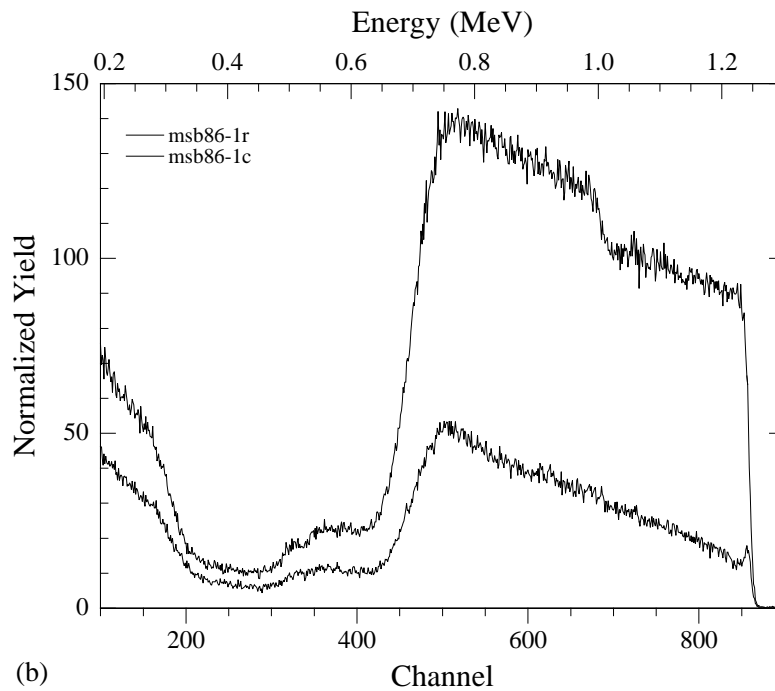
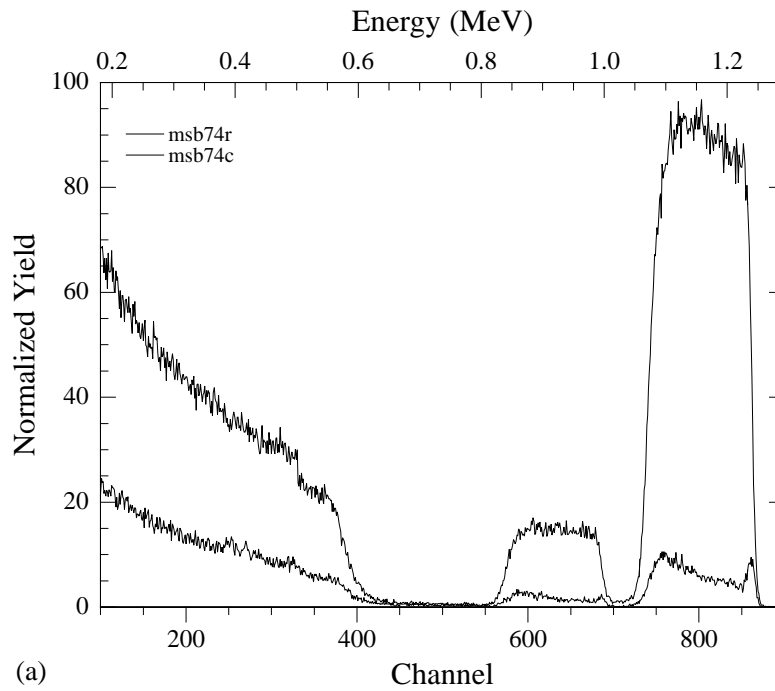


Abbildung 3.5: RBS/Channeling-Spektrum einer (a) 160 nm und (b) 535 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf MgO, hergestellt bei 850°C, $p_{O_2} = 0.2$ Pa mit ca. 1 J/Puls in Off-Axis.

3.1.2 Einfluss der Laserenergie

Bislang wurde der Laser immer mit einer Hochspannung von 21 kV betrieben, was bei frischer Gasfüllung einer Pulsenergie von 1 J entspricht. Nach ca. 2 Wochen sinkt die Pulsenergie auf ca. 800 mJ ab, woraufhin der Laser neu zu befüllen ist. Die Pulsenergie kann durch die Hochspannung des Lasers verändert werden. Die minimale Pulsenergie, bei der der Laser noch stabil zündet, beträgt ca. 300 mJ. Dazu ist die Hochspannung – je nach Alter der Gasfüllung – auf Werte zwischen 15 und 17 kV einzustellen. Bei der maximalen Hochspannung von 23 kV werden Pulsenergien von bis zu 1.1 J erreicht.

Nun wurde der Einfluss der Laserenergie auf die Schichteigenschaften in On-Axis-Geometrie systematisch untersucht. Dazu wurde zuerst die Wachstumsrate bestimmt. Aus Abb. 3.6 wird ersichtlich, dass die Wachstumsrate – zumindest oberhalb von 600 mJ – linear von der Pulsenergie abhängt.

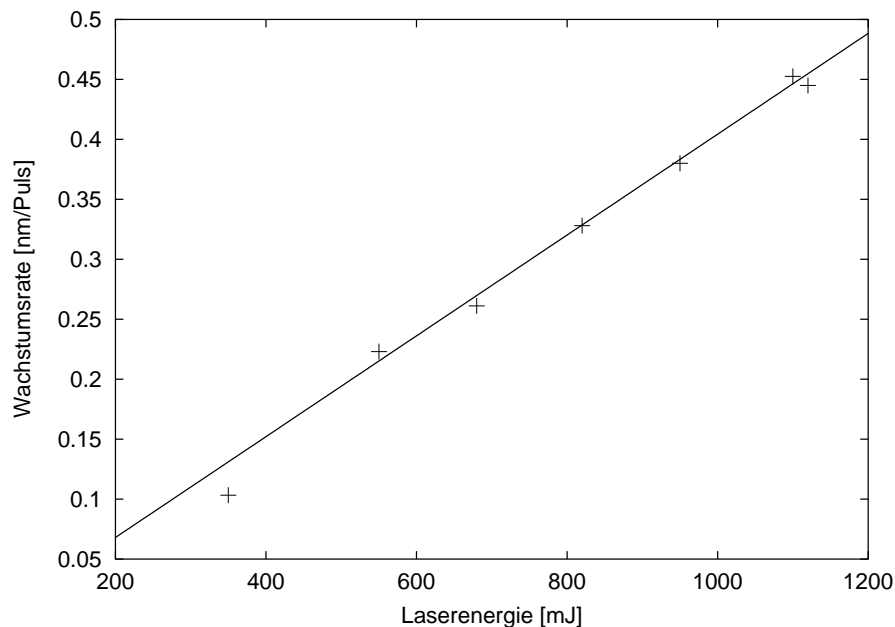


Abbildung 3.6: Die Wachstumsrate von BaTiO₃ in On-Axis-Geometrie bei 0.2 Pa und 800°C in Abhängigkeit von der Laserenergie.

Als nächstes wurden Schichten von ca. 800 nm Dicke mit unterschiedlicher Laserenergie bei 0.2 Pa und 800°C abgeschieden und charakterisiert. In Abb. 3.7 sind die auf die Random-Spektren normierten Channeling-Spektren dargestellt. Das Minimum-Yield ist bei allen Lase-

renergien kleiner 3%. Der Anstieg des Channelings, das sogenannte *Dechanneling*, ist jedoch für diejenigen Schichten, die bei geringer Laserenergie hergestellt worden sind, deutlich flacher als bei denen mit hoher Laserenergie. Das Dechanneling ist ein Maß für die Defektdichte im Kristall und aus der Steigung kann die Defektdichte abgeschätzt werden²[42].

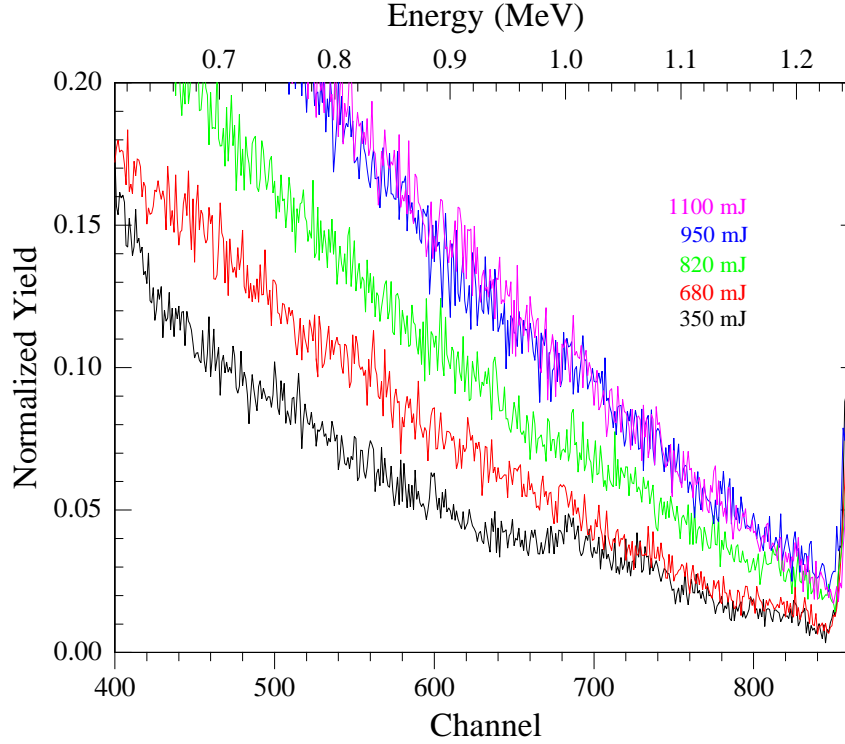


Abbildung 3.7: Die normierten Channeling-Spektren für Schichten, die mit unterschiedlicher Laserenergie in On-Axis hergestellt worden sind.

L. Beckers ermittelte mit dem Dechanneling eine Defektdichte von etwa $7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ bei einer Laserenergie von 1 J [22], wobei Annahmen über die Art der Defekte und das Dechanneling des perfekten BaTiO₃-Kristalls in die Abschätzung eingeflossen sind. Die Steigung des Dechannelings verhält sich in dieser Abschätzung proportional zur Defektdichte. Für die Schicht, die bei 350 mJ hergestellt wurde, ergibt sich so eine Defektdichte von ca. $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Die niedrigere Laserenergie und die damit einhergehende geringere Defektkonzentration beeinflussen auch die Brechungsindizes und die Gitterparameter. In Abb. 3.8 ist der Brechungs-

²Zu beachten ist, dass auch bei einem perfekten Kristall ein Dechanneling beobachtet wird

index für TE- und TM-Polarisation gegen die Laserenergie aufgetragen. Beide Brechungsindizes steigen mit der Abnahme der Laserenergie an, wobei der Wert senkrecht zur Schichtebene (TM) stärker ansteigt als derjenige in Schichtebene (TE). Bei der niedrigsten Laserenergie sind beide Werte fast identisch und die Schicht damit optisch isotrop.

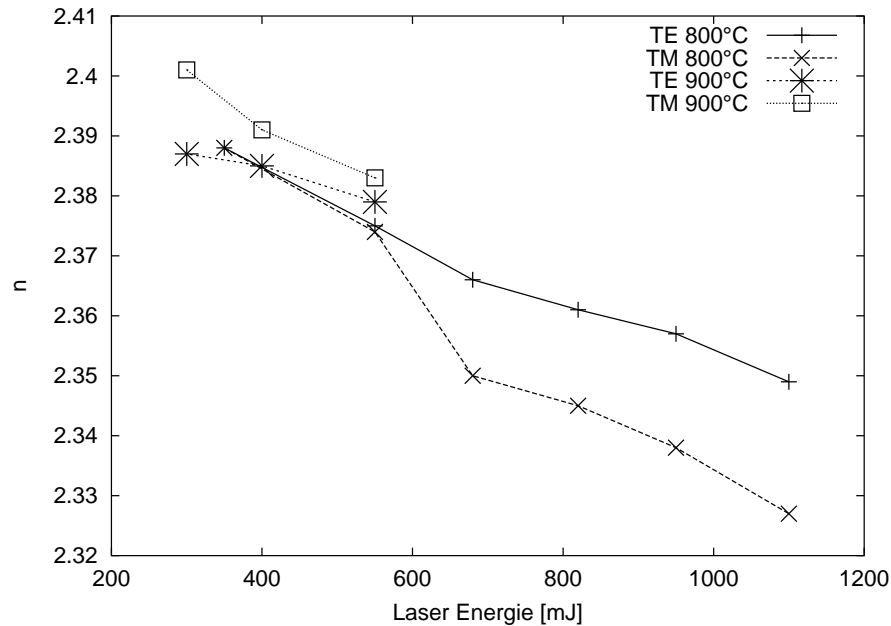


Abbildung 3.8: Der Brechungsindex für TE- und TM-Polarisation gegen die Laserenergie.

Mit der Prismenkopplung wurden auch die optischen Verluste der Schichten gemessen. Erstaunlicherweise sind die Verluste bei den mit geringer Laserenergie hergestellten Schichten trotz der besseren Kristallqualität deutlich höher als bei Schichten mit hoher Laserenergie: Mit 1000 mJ können Verluste von ca. 3 dB/cm erreicht werden, wohingegen die Schicht mit 350 mJ deutlich über 20 dB/cm aufweist und damit für optische Anwendungen unbrauchbar ist. Ein Grund hierfür kann – zumindest teilweise – in der Zunahme der Grenzflächenstreuung des propagierten Lichts bei höherer Oberflächenrauigkeit liegen.

Abb. 3.9 gibt die AFM-Aufnahmen einer (a) 1000 mJ, (b) 350 mJ und (c) 300 mJ -Schicht wieder. Die beiden ersten sind bei 800°C und die dritte bei 900°C abgeschieden worden. Die Aufnahme der 1000 mJ -Schicht offenbart eine sehr glatte, wenn auch ungeordnete Oberflächenstruktur. Die anderen Oberflächen sind besser geordnet, aber dadurch auch rauher. Die mittleren Rauigkeiten betragen (a) 1.0, (b) 2.0 und (c) 2.2 nm bei 1000, 350 und 300 mJ. Zum Vergleich ist in (d) die Oberfläche einer strukturell hervorragenden Off-Axis-Schicht auf

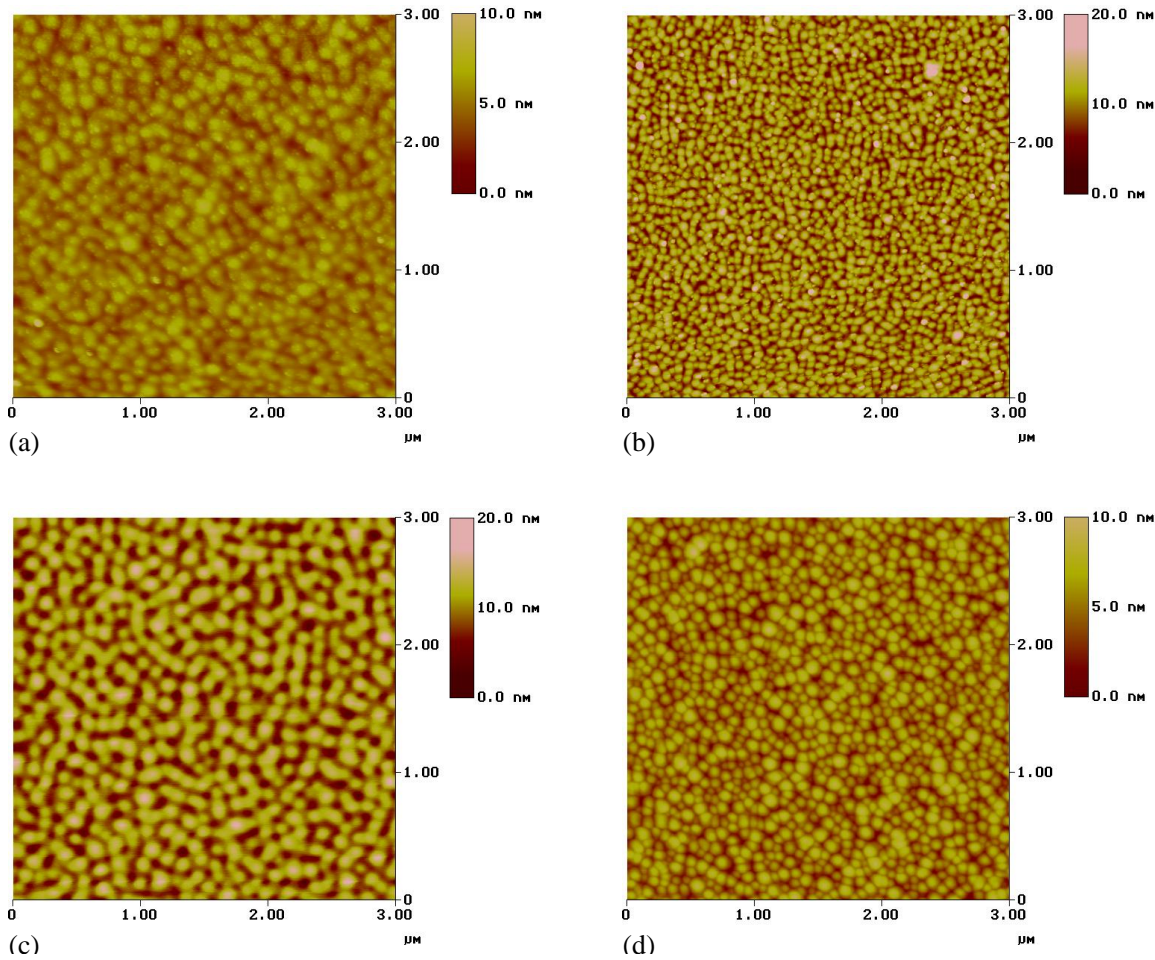


Abbildung 3.9: AFM-Aufnahmen für On-Axis Schichten hergestellt mit unterschiedlicher Laserenergie auf MgO: (a) 1000 mJ, 800°C; (b) 350 mJ, 800°C; (c) 300 mJ, 900°C und zum Vergleich (d) Off-Axis Schicht bei 1000 mJ auf SrTiO₃ bei 850°C.

einem SrTiO₃-Substrat abgebildet, welche eine mittlere Rauigkeit von 1.4 nm aufweist. Nach Berechnungen von Tien [52] hängen die Verluste durch Streuung an der Oberfläche quadratisch von der mittleren Rauigkeit ab. Mit der Rauigkeit alleine kann die Erhöhung der Verluste demnach also nicht erklärt werden, da die beobachtete Verdopplung nur eine Zunahme der Verluste um den Faktor 4 bzw. 6 dB bewirken sollte³. Erhöht man die Substrattemperatur auf 900°C, so erhält man schon bei mittleren Laserenergien optisch isotrope Schichten. Bei Ener-

³dB ist ein logarithmisches Verhältnismaß. Ein Faktor a kann folgendermaßen in dB umgerechnet werden: $a[\text{dB}] = \lg(a) \times 10$. Ein Faktor 2 entspricht 3.01 dB, 4 \doteq 6.02 dB, 10 \doteq 10 dB, 100 \doteq 20 dB usw. .

gien kleiner 500 mJ werden dann Schichten mit positiver Doppelbrechung, d.h. $n_{TM} > n_{TE}$ – also a -achsenorientierte Schichten – abgeschieden. Bei 300 mJ erhält man die Brechungsindizes $n_{TE} = 2.387$, $n_{TM} = 2.399$ und eine Doppelbrechung von $\Delta n = 0.012$. Die optischen Verluste wachsen auf über 30 dB/cm an.

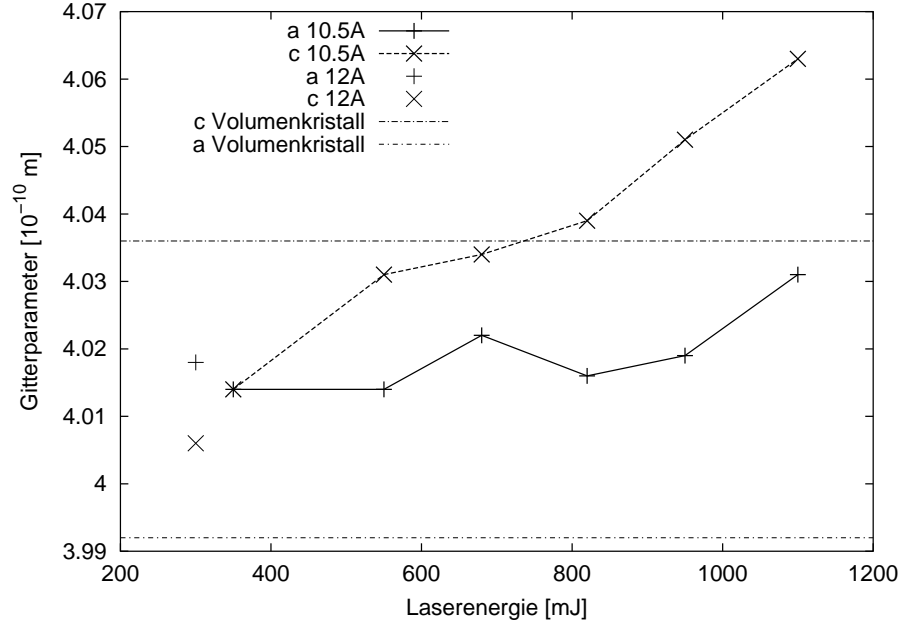


Abbildung 3.10: Die Gitterparameter a und c in Abhängigkeit von der Laserenergie.

In Abb. 3.10 sind die gemessenen Gitterparameter (a und c) und in 3.11 das Volumen der Einheitszelle ($a^2 \times c$) in Abhängigkeit von der Laserenergie aufgetragen. Die Gitterparameter verhalten sich umgekehrt proportional zu den Brechungsindizes und sinken mit abnehmender Laserenergie. Mit 350 mJ und 800°C sind die Gitterparameter a und c gleich, die Schicht also aus röntgenographischer Sicht kubisch. Bei 300 mJ und 900°C ist die Schicht als a -achsenorientiert zu klassifizieren. Dieser Übergang widerspricht dem Modell der *Domain-Stability-Map* von Speck und Pompe [2], das für eine höhere Wachstumstemperatur auf MgO eine Stabilisierung der c -Achsenorientierung voraussagt.

Die Abnahme des Volumens der Elementarzelle kann plausibel über eine Reduzierung der Defektdichte in den Schichten erklärt werden. Sauerstoffleerstellen sind die häufigsten Defekte in Perowskiten [53]. Liu et al. [54] berichten, dass bei steigender Sauerstoff-Fehlstoichiometrie δ der Gitterparameter des Perowskits $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ zunimmt. Daher wird angenommen, dass die mit höheren Laserenergien hergestellten Schichten viele Sauerstofffehlstellen aufwei-

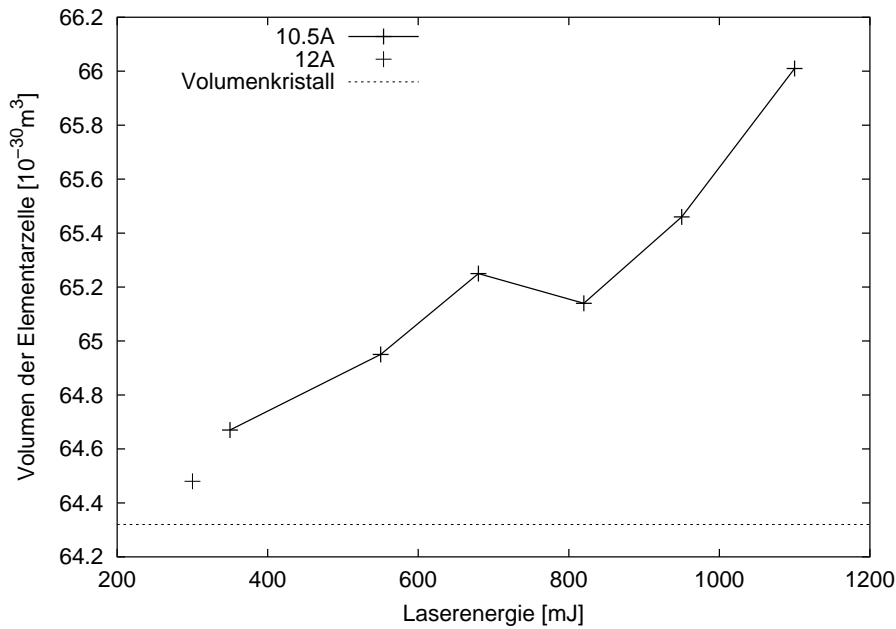


Abbildung 3.11: Das Volumen der Elementarzelle $a^2 \times c$ gegen die Laserenergie.

sen. Die Leerstellen können durch den Beschuss der Oberfläche mit den hochenergetischen Ionen erzeugt und bei den hohen Wachstumsraten nicht wieder schnell genug *aufgefüllt* werden. Diese Deutung wird durch Experimente mit niedrigerer Laserrepetitionsrate gestützt, da die Elementarzellen dieser Schichten ein etwas geringeres Volumen aufweisen.

Einen ähnlichen Einfluss auf die Schichteigenschaft wie die Laserenergie hat auch der Druck in der Depositionskammer [55] und der Substrat-Target-Abstand [38]. Durch einen höheren Druck bzw. durch einen größeren Substrat-Target-Abstand werden die Ionen, wie mit den Langmuir-Experimenten nachgewiesen, durch Stöße abgebremst. Allerdings ist der Bereich, in dem gute epitaktische Schichten aufgewachsen werden können, oft relativ schmal und daher sind beide Parameter nicht so gut veränderbar wie die Laserenergie.

Verschiedene Autoren versuchen, die Abweichung der Gitterparameter in BaTiO₃- und (Ba,Sr)TiO₃-Schichten nur durch elastische Effekte zu beschreiben bzw. durch die gemessene Abweichung die elastische Spannung zu bestimmen [25, 56], ohne den Einfluss der Defekte auf das Volumen zu berücksichtigen. Wenn nur der Gitterparameter senkrecht zur Schicht bestimmt und dann damit über die elastischen Konstanten die in-plane-Spannung berechnet wird [56], müssen die ermittelten Werte – je nach Konzentration der Sauerstofffehlstellen – zu hoch sein. Ohne unabhängige Messungen der Fehlstellenkonzentration und der Gitterparameter ist eine

Bestimmung der Spannungen somit zweifelhaft [57]. Daher soll hier auch nicht der Einfluss des elastooptischen Effekts diskutiert werden.

Es bleibt die Frage, warum die mit geringer Laserenergie hergestellten Schichten so hohe optische Verluste aufweisen, obwohl die strukturellen Eigenschaften deutlich besser sind. Als Ursache hierfür kommt der Übergang von c - zur a -Achsenorientierung in Betracht. Bei komplett c -achsenorientierten Schichten gibt es zwischen den ferroelektrischen Domänen keinen Sprung des Brechungsindizes. Sind die Schichten teilweise a - und c -achsenorientiert, so gibt es an den Domänengrenzen einen Brechungsindexkontrast, der zu Streuung und somit zu optischen Verlusten führt. Bei vollständig a -achsenorientierten Schichten müsste aber der Kontrast für TM-polarisiertes Licht wieder verschwinden und nur TE-polarisiertes Licht sollte gestreut werden⁴. Die ermittelten Verluste der 300 mJ -Schicht waren jedoch für TE- und TM-Polarisation nahezu identisch.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die Schichten nicht einfach als c - oder a -achsenorientiert beschrieben werden können. Vielmehr wird sich die Domänenkonfiguration durch den Einfluss des Substrats stark von den bekannten Volumenkristallkonfigurationen unterscheiden, wie Pertsev et al. durch numerische Rechnungen gezeigt haben (siehe Kap. 1.4.1, S. 26). Der Einfluss von Sauerstofffehlstellen auf die Domänenkonfiguration, der in den Rechnungen nicht berücksichtigt wird, muss sicher auch beachtet werden [53, 58]. Die genaue Bestimmung der Domänenkonfiguration geht über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus. Es ist allerdings unklar, ob diese interessante Fragestellung überhaupt experimentell geklärt werden kann, da die Methoden zur Sichtbarmachung von ferroelektrischen Domänen noch nicht die nötige Auflösung für die erwartete Domänengröße haben [59]. Die Beobachtung, dass über die Laserenergie die Domänenkonfiguration gezielt beeinflusst werden kann, eröffnet jedoch neue Möglichkeiten für die Steuerung der Experimente.

3.1.3 Nukleation

Mittels RHEED wurde die Nukleation und das Wachstum von BaTiO₃ auf MgO und anderen Substraten beobachtet. Die Experimente wurden im Rahmen eines DAAD-Forschungsstipendiums an den *Bell Laboratories* in einer On-Axis-PLD-Anlage in Zusammenarbeit mit Dr. H.Y. Hwang durchgeführt.

⁴TM-polarisiertes Licht *sieht* bei a -Domänen unabhängig von ihrer in-plane-Orientierung immer den ordentlichen Brechungsindex.

Zunächst wurde die Qualität der MgO-Substratoberfläche untersucht. Die verwendeten Substrate wurden alle von der Firma Crystec [34] geliefert und sind als *epi-polished* spezifiziert. MgO ist hygroskopisch, daher wurden die Substrate vor ihrer Verwendung bei 900°C für 12 Stunden unter fließendem Sauerstoff in einem Rohrofen getempert. Abb. 3.12a zeigt das Beugungsmuster in [100]-Richtung eines so behandelten Substrats bei der Depositionstemperatur von 800°C. Die klaren Linien ohne Punkte deuten auf eine sehr glatte, wenn auch etwas ungeordnete Oberfläche hin [39].

Um den Einfluss von Feuchtigkeit zu simulieren, wurde das Substrat in Abb. 3.12b nach dem Tempern für ca. 5 min. in destilliertes Wasser getaucht und wieder getrocknet. Die zusätzlichen Reflexe entstehen durch eine Modifizierung der Oberfläche. Vermutlich wurde eine Lage Mg(OH)₂ gebildet [60]. In Abb. 3.12c und d sind jeweils ca. 10 Monolayer BaTiO₃ auf die Substrate abgeschieden worden. Beide Beugungsbilder zeigen Linien und Punkte, was auf eine etwas aufgeraute Oberfläche hindeutet. Die geringfügig unschärferen Linien in (c) lassen auf eine etwas höhere Verspannung schließen. Die Relaxation der Gitterfehlانpassung geschieht über das Einbauen von Versetzungen. Eine Verunreinigung bzw. eine Aufrauung der Oberfläche erleichtert die Bildung von Versetzungen und kann so zu einer früheren Relaxation der Schicht führen. Die Beugungsbilder nach einer Deposition von insgesamt 200 nm BaTiO₃ sind in (e) und (f) abgebildet. Die scharfen Linien ohne Punkte sprechen wieder für eine glatte Oberfläche. Es kann kein gravierender Unterschied zwischen den Bildern ausgemacht werden und auch die strukturellen Eigenschaften der Schichten sind identisch. Eine eventuelle Verunreinigung der MgO-Oberfläche durch H₂O bzw. Mg(OH)₂ ist also für das Wachstum von BaTiO₃ unkritisch.

Der große Vorteil von RHEED besteht darin, daß die Methode auch während der Deposition angewendet werden kann. Anhand von Abb. 3.13 soll die Vorgehensweise zur Bestimmung des Gitterparameters erläutert werden. Es werden laufend Beugungsbilder aufgenommen. Aus jedem Bild wird eine Zeile, die die Beugungslinien schneidet, herausgeschnitten und untereinander zu einem neuen Bild (a) zusammengefügt. Aus der Intensität entlang der Zeilen – für die weiß markierte Zeile in (a) exemplarisch in (b) dargestellt – wird der Abstand p der Beugungsreflexe erster Ordnung bestimmt. p ist umgekehrt proportional zum Gitterparameter in Schichtebene, wobei der Gitterparameter senkrecht zur Richtung des Elektronenstrahls beobachtet wird. Mit dem bekannten Gitterparameter des Substrats kann man also den Gitterparameter der Schicht während der Deposition bestimmen. In (c) ist der so gemessene Git-

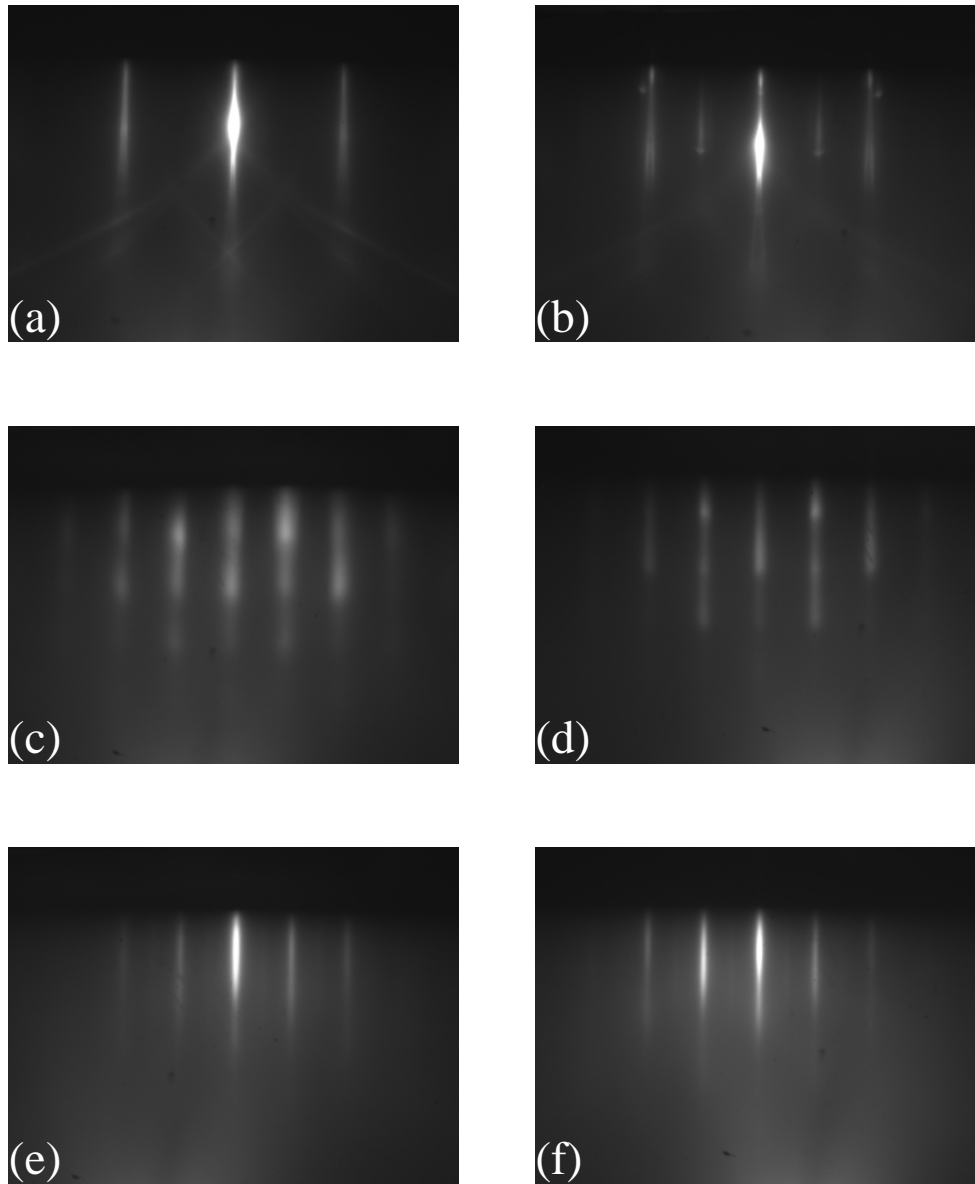


Abbildung 3.12: RHEED-Bilder der [100]-Richtung vom BaTiO_3 Wachstum auf MgO Substraten: (a) in O_2 getempertes Substrat (900°C , 12 h), (b) ein in H_2O geätztes Substrat, (c) bzw. (d) je ca. 10 Monolayer BaTiO_3 auf (a) bzw. (b) und (e) bzw. (f) 200 nm BaTiO_3 auf (a) bzw. (b).

terparameter in [100]-Richtung gegen die deponierte Schichtdicke aufgetragen. Zusätzlich ist noch die Intensität des Reflexes 0. Ordnung eingezeichnet, die ein Maß für die Ordnung der Oberfläche ist.

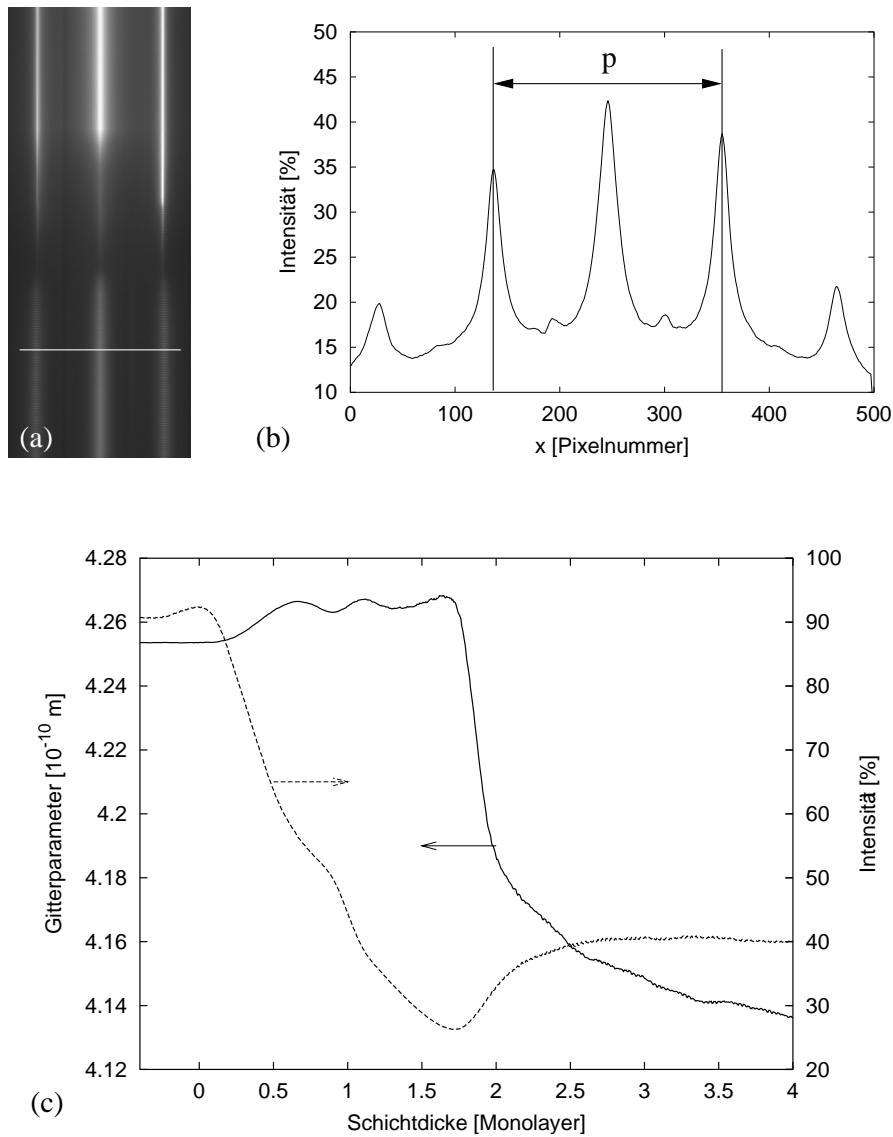


Abbildung 3.13: Bestimmung des Gitterparameters während des Wachstums mit RHEED: (a) zeitliche Entwicklung (von oben nach unten) des Beugungsbildes, (b) Intensität entlang der weißen Linie sowie der daraus ermittelte Abstand p und (c) die zeitliche Entwicklung des Gitterparameters und der Intensität.

Vor Beginn der Deposition entspricht der Messwert dem Gitterparameter von MgO bei der Wachstumstemperatur von 800°C. Direkt nach Beginn steigt der Gitterparameter leicht an, und die Intensität nimmt stark ab. Nach ca. zwei Monolagen BaTiO₃ springt der Gitterparameter plötzlich zu einem deutlich tieferen Wert, und die Intensität steigt langsam wieder. Die

zwei Monolagen entsprechen ziemlich genau der kritischen Dicke von 0.9 nm für das pseudomorphe Wachstum von BaTiO_3 auf MgO (siehe Tab. 1.4). Die ersten zwei Monolagen wachsen also verspannt auf und bei weiterer Deposition relaxiert die Schicht sehr schnell durch den Einbau von Versetzungen. Im Intensitätssignal kann nur bei einer Bedeckung von einer Monolage ein kleiner Peak erkannt werden und keine weiteren Oszillationen, was auf eine relativ schlecht geordnete Oberfläche hindeutet. Setzt man die Deposition fort, so nimmt die Intensität langsam wieder zu, ohne jedoch Oszillation zu zeigen. Der Gitterparameter erreicht schnell einen konstanten Wert, der immer etwas über dem Volumenkristallwert bleibt.

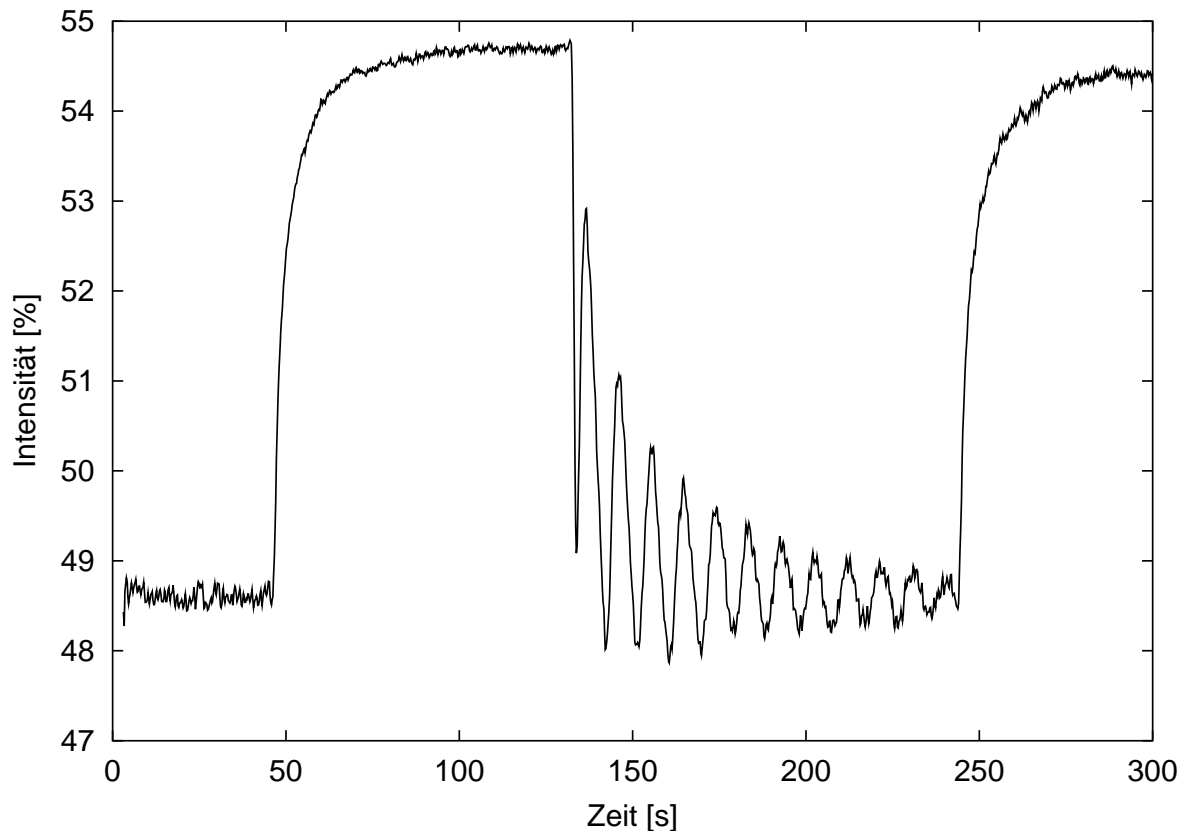


Abbildung 3.14: RHEED-Oszillationen bei der Deposition von BaTiO_3 auf MgO . Zum Zeitpunkt 0 läuft die Deposition schon 60 min. bei 4 Hz (entspricht einer Dicke von 160 nm). Bei $t = 50$ s wird die Deposition gestoppt, bei 130 s nochmals mit 4 Hz gestartet und bei 250 s endgültig gestoppt (Substrattemperatur: 650°C).

Nach einer Deposition von ca. 50 nm erreicht auch die Intensität einen konstanten Wert. Un-

terbricht man nun die Deposition, so steigt die Intensität schnell deutlich an (siehe Abb. 3.14), d.h. die Oberfläche ordnet sich. Nach einem erneuten Start der Deposition lassen sich dann deutliche Oszillationen erkennen. Die Amplitude der Oszillation sinkt jedoch rasch ab und nach ca. 20 Perioden wird wieder ein konstantes Intensitätsniveau wie vor der Unterbrechung erreicht. Dieser Zyklus konnte etliche Male wiederholt werden. Die Anzahl der sichtbaren Oszillationen hing stark von der Temperatur ab. Bei zu niedrigen Temperaturen ist die Mobilität der Addatome zu gering, um die Lage zu schließen, und es kommt zu Inselwachstum. Bei zu hohen Temperaturen wandern die Addatome direkt an immer vorhande Stufen und die Lage wird nie geschlossen (*engl.: Step-Flow-Growth*). Die längsten Oszillationen konnten bei einer Substrattemperatur von 650°C aufgezeichnet werden, was niedriger als die optimale Temperatur von 800°C für die besten strukturellen Eigenschaften ist.

Aus dem Abstand der Maxima bzw. der Minima lässt sich die Depositionsrate berechnen. Aus Abb. 3.14 konnte eine Rate von 36 Laserpulsen/Lage bestimmt werden. Bei 60 min. mit 4 Hz ergibt sich so eine Dicke von 160 nm, was gut mit der Dicke aus der RBS-Messung von 165 nm übereinstimmt.

3.2 BaTiO₃-Schichten auf SrTiO₃

Zu Vergleichszwecken wurden auch BaTiO₃-Schichten auf SrTiO₃-Substraten abgeschieden. Das Perowskit SrTiO₃ hat die gleiche Kristallstruktur wie BaTiO₃, und der Unterschied der Gitterparameter ist mit -2.7% nur etwa halb so groß wie bei MgO. Die Schichten auf SrTiO₃ wurden bei den gleichen Parametern wie auf MgO hergestellt. Weiterhin wurden für elektrische Messungen auch Schichten auf leitfähigen, mit 1 mol% Niob dotierten Substraten (Nb:SrTiO₃) aufgewachsen.

3.2.1 Einfluss der Ablationsgeometrie

On-Axis

In Abb. 3.15 ist ein RBS/Channeling-Spektrum eines 420 nm dicken BaTiO₃-Films auf SrTiO₃ – hergestellt bei 300 mJ in On-Axis – aufgetragen. Zusätzlich ist noch das Channeling-Spektrum eines 965 nm dicken Films auf MgO mit gleichen Depositionsparametern eingezeichnet. Bis zur Grenzfläche BaTiO₃-SrTiO₃ ist das Channeling Signal nahezu identisch, das χ_{min} beträgt bei beiden ca. 1%. Auch die Breiten der Rockingkurve sind mit 0.29° (auf MgO) und 0.26° (auf SrTiO₃) sehr ähnlich. Bei niedriger Laserenergie sind die strukturellen Eigenschaften der Schichten also gleichwertig. Bei hoher Laserenergie bleibt das Dechanneling auf SrTiO₃ etwas niedriger als auf MgO, was auf die bessere Gitteranpassung zurückzuführen ist.

Auf SrTiO₃ können keine optischen Messungen mit der Prismenkopplung durchgeführt werden, da der Brechungsindex von SrTiO₃ mit 2.39 zu nahe am bzw. teilweise über dem Brechungsindex der Schichten liegt und somit kein planarer Wellenleiter gebildet wird. Die röntgenographisch bestimmten Brechungsindizes sprechen für eine *c*-Achsenorientierung bei hoher Laserenergie. Die Gitterparameter bei geringer Laserenergie wurden nicht bestimmt, aber vermutlich wird auch auf SrTiO₃ ein Übergang zu *a*-achsenorientierten Schichten zu beobachten sein. Li et al. [55] beschreiben den Wechsel von *a*- nach *c*-Achsenorientierung von BaTiO₃ auf SrTiO₃. Unterhalb 7 Pa erhielten sie *c*- und oberhalb 12 Pa *a*-achsenorientierte Schichten; im Zwischenbereich waren die Schichten kubisch.

Erste Ergebnisse der Untersuchung von BaTiO₃-Schichten auf Nb:SrTiO₃ mit einem AFM im *piezo-reponse-mode* (PRM) lassen ebenfalls auf eine *c*-Achsenorientierung bei einer Laserenergie von 1 J schließen. Erstaunlicherweise konnten keine 180° Domänen gefunden wer-

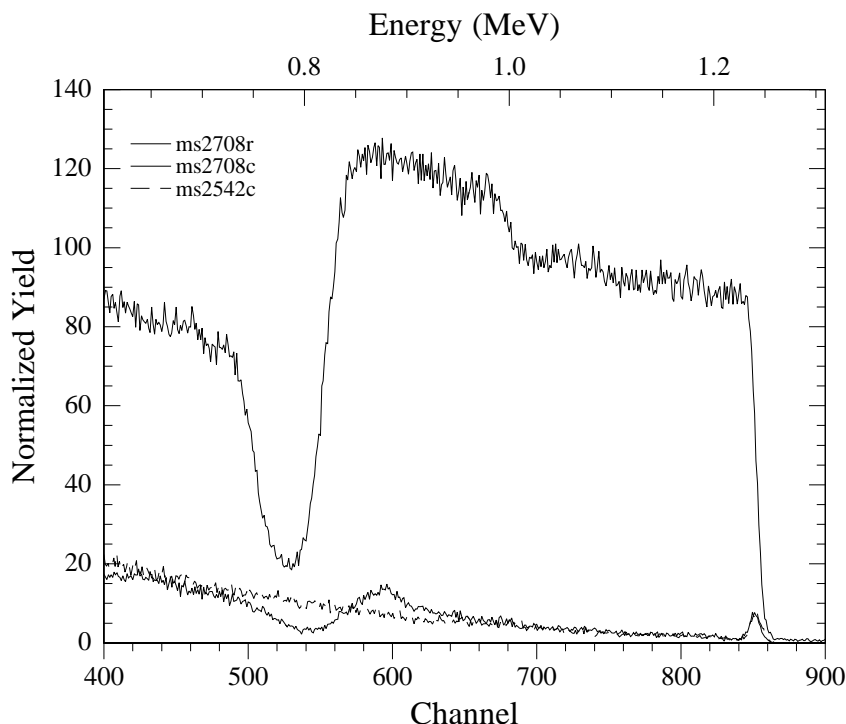


Abbildung 3.15: RBS/Channeling-Spektrum einer 420 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf SrTiO₃, hergestellt bei 800°C, $p_{O_2} = 0.2$ Pa mit ca. 300 mJ/Puls in On-Axis. Die gestrichelte Linie zeigt das Channeling-Spektrums eines 965 nm dicken Films auf MgO mit gleichen Herstellungsparametern.

den: Die Schichten sind also eindomänig, und die positive Seite der polaren Achse zeigt aus der Schicht heraus [61]. Es ist allerdings noch unklar, in wie weit die elektrische Leitfähigkeit des Substrats die Domänenbildung beeinflusst. Die Messungen benötigen jedoch einen Rückseitenkontakt und damit ein leitfähiges Substrat. Abb. 3.16 zeigt auf der linken Seite eine PRM-Messung. Das dunkle Quadrat wurde durch Anlegen einer negativen Spannung an die Spitze des AFMs beim Scannen umgepolt. Danach wurde das kleine helle Quadrat in der Mitte durch eine positive Spannung wieder zurückgeschaltet. Der Außenbereich wurde nicht gepolt. Auf der rechten Seite ist das Höhenprofil entlang der schwarzen Linie aufgetragen. Die Höhe außen und in der Mitte ist gleich, d.h. die beiden Bereiche besitzen die gleiche Polarisierung.

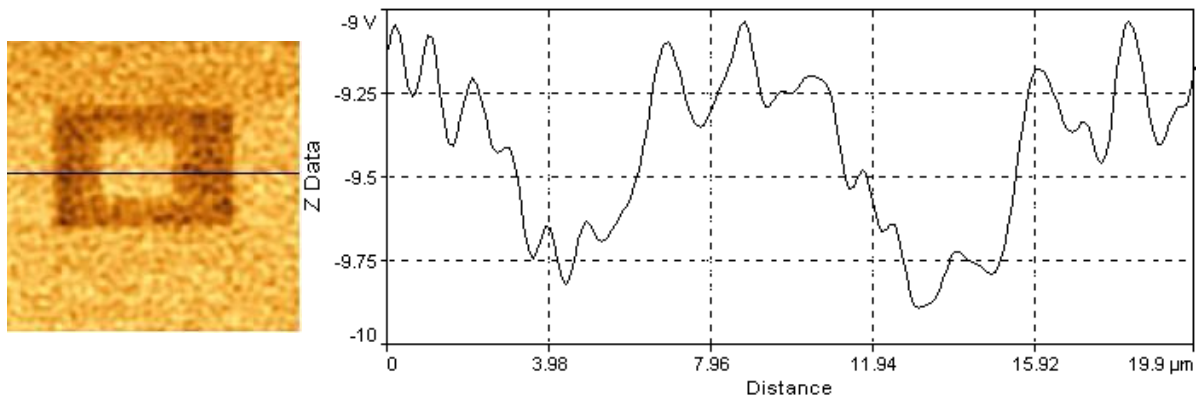


Abbildung 3.16: Künstliche ferroelektrische Domäne: Erzeugt und sichtbar-gemacht mit einem im *Piezo-Respond-Mode* betriebenen Rasterkraftmikroskop. Das Bild zeigt einen $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ großen Bereich eines 200 nm dicken BaTiO_3 -Film auf einem Nb:SrTiO_3 -Substrat.

Off-Axis

Die strukturelle Qualität der Off-Axis-Schichten auf MgO war deutlich schlechter als in On-Axis. Auf SrTiO_3 -Substraten konnten jedoch Schichten mit mindestens gleichwertigen Eigenschaften hergestellt werden. In Abb. 3.17 wird das RBS/Channeling-Spektrum eines Off-Axis-Films auf SrTiO_3 mit einem der besten On-Axis-Films, ebenfalls auf SrTiO_3 , verglichen. Die Channeling-Spektren sind fast identisch, wobei das Off-Axis-Spektrum sogar noch etwas niedriger verläuft. Die Breite der Rockingkurve entspricht 0.27° .

3.2.2 Nukleation

Wie auf MgO wurden auch auf SrTiO_3 die Nukleation und das Wachstum von BaTiO_3 mittels RHEED untersucht. Unterschiede konnten nur bei der Nukleation beobachtet werden. Eine Messung des Gitterparameters in der ersten Phase des Wachstums ist in Abb. 3.18 abgebildet (vgl. Abb. 3.13). Gestartet wird wieder mit dem Gitterparameter des Substrats – SrTiO_3 – bei der Wachstumstemperatur von 500°C . Während der ersten 400 Laserpulse oszilliert der ermittelte Gitterparameter stark, um dann zwischen Puls 400 und 800 langsam gegen den Gitterparameter von BaTiO_3 zu streben. Danach bleibt er – wie auf MgO – während der weiteren Deposition etwas über dem Wert des Volumenkristalls.

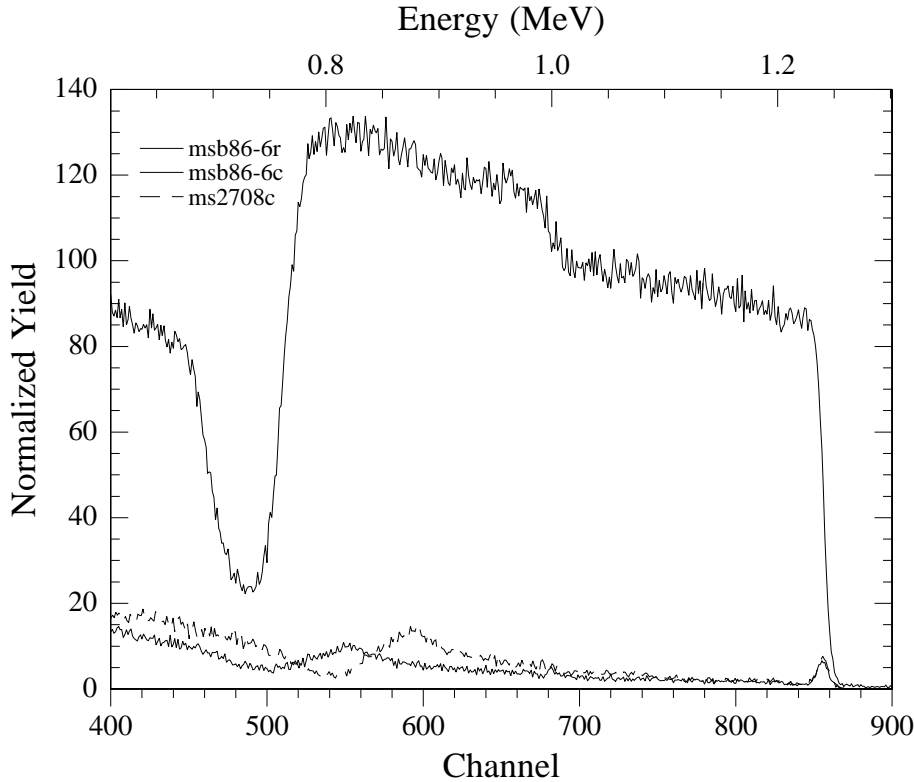


Abbildung 3.17: RBS/Channeling-Spektrum einer 470 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf STO, hergestellt bei 800°C, $p_{O_2} = 0.2$ Pa in Off-Axis. Die gestrichelte Linie zeigt das Channeling-Spektrum des 420 nm dicken Films auf SrTiO₃ in On-Axis aus Abb. 3.15.

Das ungewöhnliche Verhalten kann mit folgendem Modell qualitativ beschrieben werden: Bei einer geringen Bedeckung mit BaTiO₃ wird vom Elektronenstrahl hauptsächlich der Gitterparameter des SrTiO₃ *gesehen* (Abb. 3.19a). Bei halber Bedeckung (b) werden die BaTiO₃-Elementarzellen bzw. BaTiO₃-Inseln elastisch verzerrt. Die Stauchung der Unterseite durch die kleiner Gitterkonstante von SrTiO₃ bewirkt dann aufgrund des Bestrebens, das Volumen der Elementarzelle zu erhalten, eine Vergrößerung des Gitterparameters an der Oberseite. In den ersten Lagen kann so zeitweise ein Gitterparameter gemessen werden, der deutlich über dem Wert des Volumenkristalls liegt (siehe erste Oszillation in Abb. 3.18). Ist die Lage komplett gefüllt (c), dann wird wieder der SrTiO₃-Gitterparameter gemessen, solange die Schicht noch pseudomorph verspannt aufwächst. Die Frequenz der Oszillationen des Gitterparameters entspricht also wie die üblichen Intensitätsoszillationen genau der Wachstumsrate in Monola-

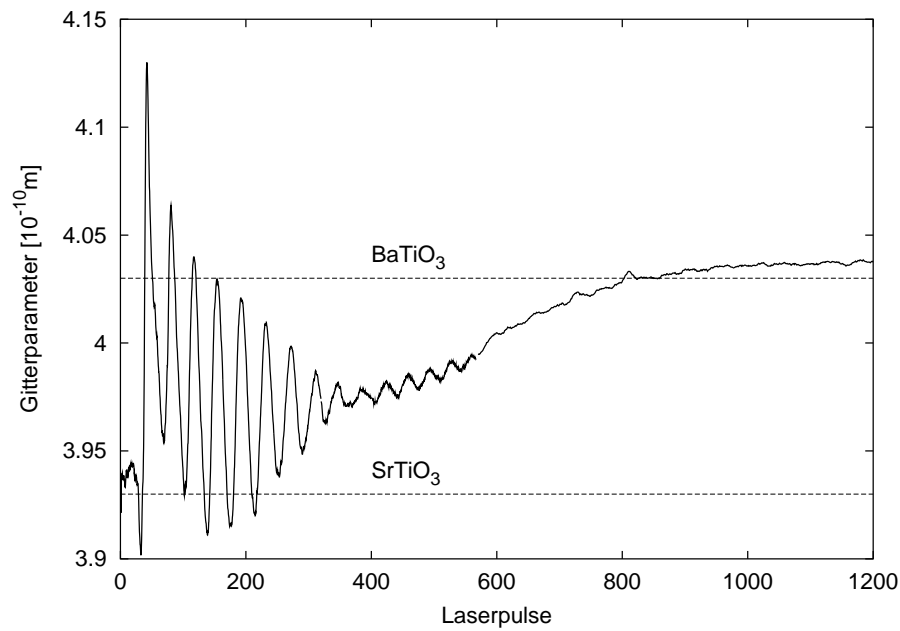


Abbildung 3.18: Der Gitterparameters einer BaTiO_3 -Schicht auf SrTiO_3 in Abhängigkeit von der Anzahl der Laserpulse. Die Substrattemperatur betrug 500°C . Die Linien entsprechen den Gitterparametern der Volumenkristalle bei 500°C .

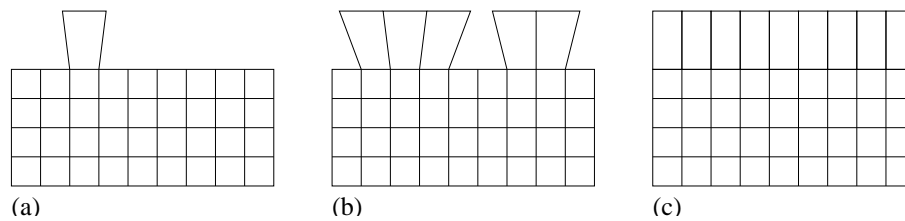


Abbildung 3.19: Modell zur Erklärung der Gitterparameter-Oszillationen bei RHEED-Untersuchungen zur Epitaxie von BaTiO_3 auf SrTiO_3 .

gen.

Die Schicht wächst demnach bis etwa zur achten Monolage pseudomorph, um dann langsam durch Defekte zu relaxieren. Die Übereinstimmung mit dem theoretische Wert für die kritische Schichtdicke des pseudomorphen Wachstum von BaTiO_3 auf SrTiO_3 von $h_c = 2.8 \text{ nm}$ (siehe Tab. 1.4) bzw. sieben Monolagen BaTiO_3 ist bemerkenswert.

Intensitätsoszillationen konnten wie auf MgO nach einer Wachstumsunterbrechung beobachtet werden.

3.3 BaTiO₃-Schichten auf MgAl₂O₄

Ein weiteres geeignetes Substrat für BaTiO₃ stellt MgAl₂O₄, auch Spinel genannt, dar. Es liegt in kubischer Kristallstruktur vor und ist kommerziell in guter optischer Qualität verfügbar [34]. Der Brechungsindex beträgt 1.73 bei einer Wellenlänge von 0.633 μm [62] und erlaubt daher die Herstellung von optischen Wellenleitern. Die Gitterkonstante beträgt bei Raumtemperatur 0.810 nm. Nimmt man an, dass vier BaTiO₃-Elementarzellen auf einer MgAl₂O₄-Elementarzelle aufwachsen, so beträgt die Fehlanpassung nur 0.6%. Die thermische Ausdehnung ist jedoch mit $5.9 \times 10^{-6} / \text{K}$ geringer als bei BaTiO₃, was zu Verspannungen beim Abkühlen führt und die maximale Schichtdicke auf etwas 500 nm beschränkt.

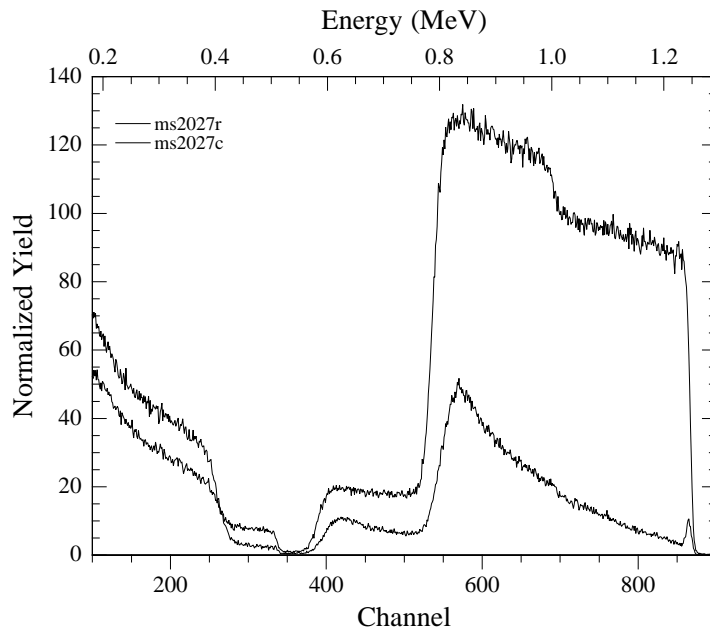


Abbildung 3.20: RBS/Channeling-Spektrum einer 460 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf MgAl₂O₄, hergestellt bei 900°C, $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ Pa}$ in On-Axis ($\chi_{\text{min}} = 3.5\%$).

Trotz der deutlich geringeren Fehlanpassung wächst BaTiO_3 auf MgAl_2O_4 nicht so gut wie auf MgO . Bei optimierten Depositionsbedingungen konnte in On-Axis ein χ_{\min} von 3.5% für eine 460 nm dicke BaTiO_3 -Schicht erreicht werden (siehe Abb. 3.20). Die Rockingkurvenbreite betrug 0.50° und die optischen Verluste 6 dB/cm. In Off-Axis-Geometrie konnte keine Epitaxie realisiert werden.

3.3.1 MgAl_2O_4 (001)-Oberflächen

Die Ursache für das schlechtere Wachstum auf MgAl_2O_4 konnte mittels RHEED-Untersuchungen aufgeklärt werden. In Abb. 3.22 ist die Veränderung des Beugungsmusters eines MgAl_2O_4 -Substrats in [100]-Richtung beim Aufheizen auf die Depositionstemperatur gezeigt. Bei 500°C (a) sieht das Bild dem von MgO (vgl. Abb. 3.12a) sehr ähnlich. Ab 600°C (b) ändert sich das Muster dann und bei 800°C erhält man schließlich ein Beugungsbild (c), dass einem kubischen Gitter in [110]-Richtung entspricht.

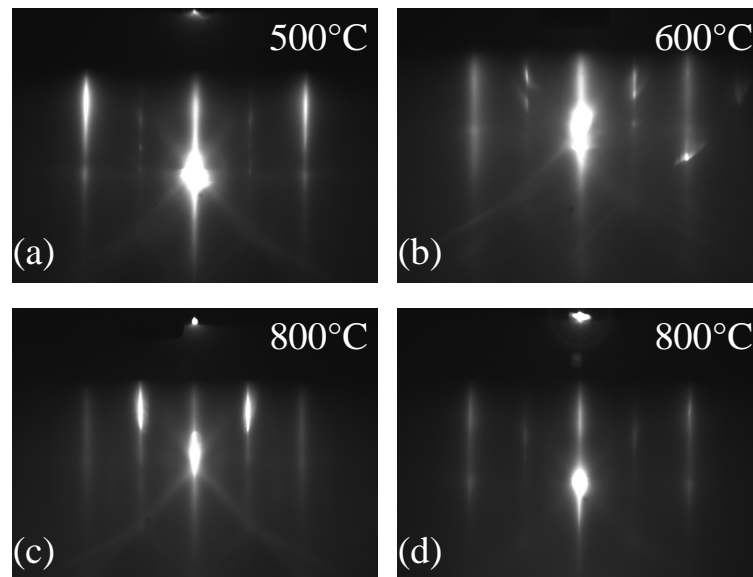


Abbildung 3.21: RHEED-Bilder eines MgAl_2O_4 -Substrats in [100]-Richtung: (a) bei 500°C , (b) bei 600°C und (c) bei 800°C . In (d) wurden erst 20 nm MgO bei 500°C aufgewachsen, bevor das Substrat auf 800°C erhitzt wurde.

Die beobachtete Veränderung der Oberfläche kann anhand der MgAl_2O_4 -Kristallstruktur (siehe Abb. 3.22) erklärt werden. Die Spinel-Struktur besteht aus Mg- (1, 3, 5, 7) und Al-O-Lagen

(2, 4, 6, 8), die abwechselnd übereinander gestapelt sind. Die Mg-Lagen sind deutlich geringer besetzt und entsprechen einer um 45° gedrehten quadratischen Anordnung. Das Beugungsbild bei 800°C stammt also von diesen Lagen. Die Al-O-Lagen sind den Lagen in MgO sehr ähnlich und somit ist das Beugungsbild bei 500° diesen Lagen zuzuordnen.

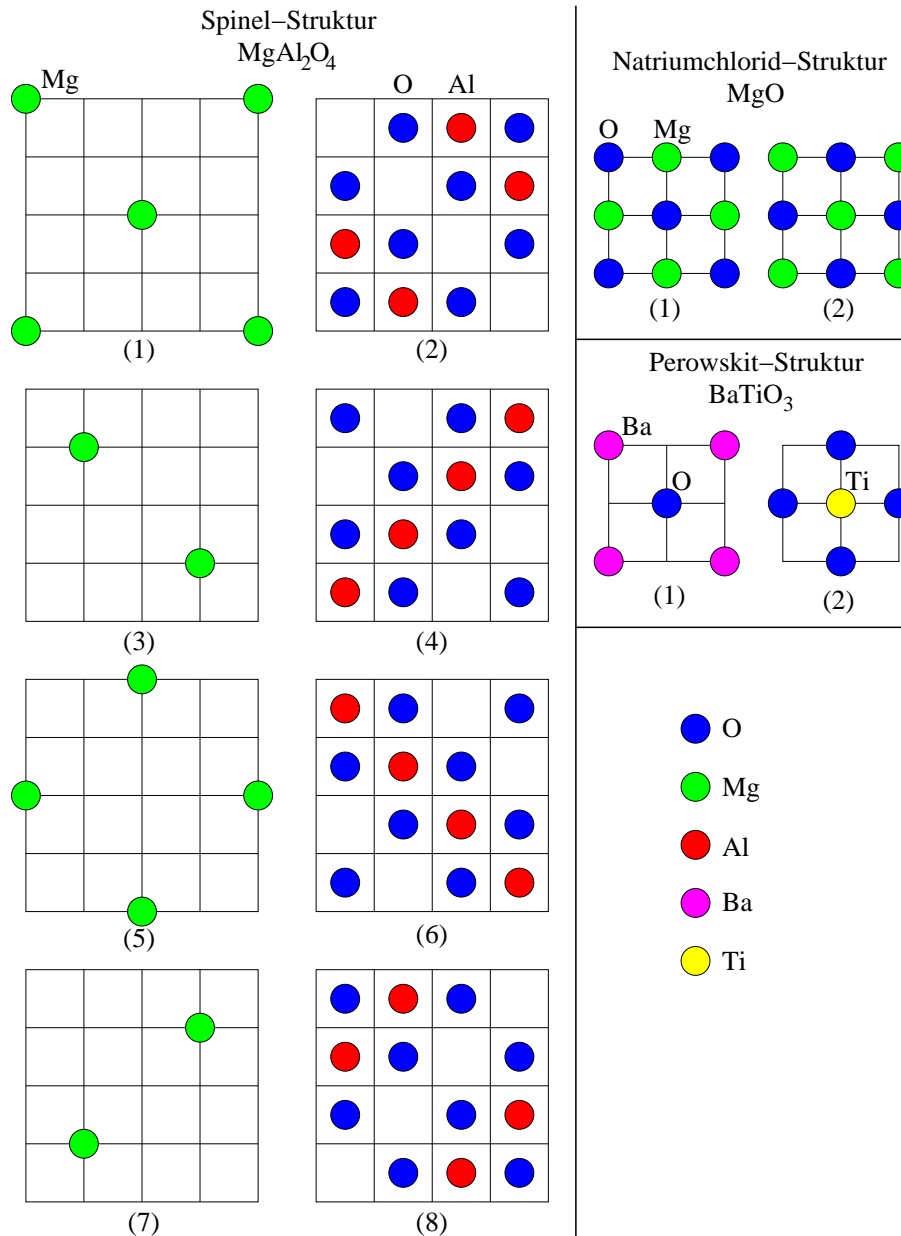


Abbildung 3.22: Die Einheitszellen von MgAl₂O₄, MgO und BaTiO₃.

Die Oberfläche von MgAl₂O₄ ändert sich also von einer Al-O- zu einer Mg-Terminierung,

wenn der Kristall im Vakuum auf eine Temperatur von 800°C erhitzt wird. Auf dieser Terminierung wächst BaTiO₃ nur mit minderer struktureller Qualität.

Durch eine 20 nm dicke MgO-Zwischenschicht – abgeschieden bei 500°C – konnte das χ_{min} auf 2% reduziert werden. Das RHEED-Bild der MgO-Schicht auf MgAl₂O₄ ist in Abb. 3.21d dargestellt. Die optischen Verluste der so hergestellten Schicht unterschied sich aber nur unwesentlich von den Schichten ohne MgO-Zwischenschicht.

3.4 Schichtwachstum auf Silizium

Silizium ist das mit Abstand wichtigste (Substrat-) Material für die Halbleiterindustrie. Für die Integration optischer und elektronischer Funktionen auf einem Chip ist daher die Beherrschung der Deposition eines elektrooptischen Materials wie BaTiO₃ auf Silizium sehr erstrebenswert. Da Silizium einen sehr hohen Brechungsindex aufweist (3.882 bei $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$ und 3.478 bei $1.55 \mu\text{m}$), muss ein Wellenleiter aus BaTiO₃ ($n \simeq 2.4$ bei $0.633 \mu\text{m}$ bzw. 2.3 bei $1.55 \mu\text{m}$) durch eine optische Isolierung mit vom Si-Substrat getrennt werden. Sonst wird das im Wellenleiter geführte Licht ins Substrat abgestrahlt.

3.4.1 Optische Isolierung

Damit ein Material als optische Isolierung eingesetzt werden kann, müssen folgende Anforderungen erfüllen werden:

1. Um Wellenleitung zu ermöglichen, muss der Brechungsindex unterhalb von BaTiO₃ liegen und das Material optisch transparent sein.
2. Die Schicht muss epitaktisch auf Si aufwachsen, um das anschließende epitaktische Wachstum von BaTiO₃ zu gestatten. Polykristalline Schichten sind meist nicht für optische Wellenleiter geeignet, da das Licht an den Korngrenzen gestreut wird.

Aufgrund der ersten Bedingung kann SrTiO₃ nicht eingesetzt werden, obwohl SrTiO₃ direkt auf Si mittels MBE aufgewachsen werden kann [63].

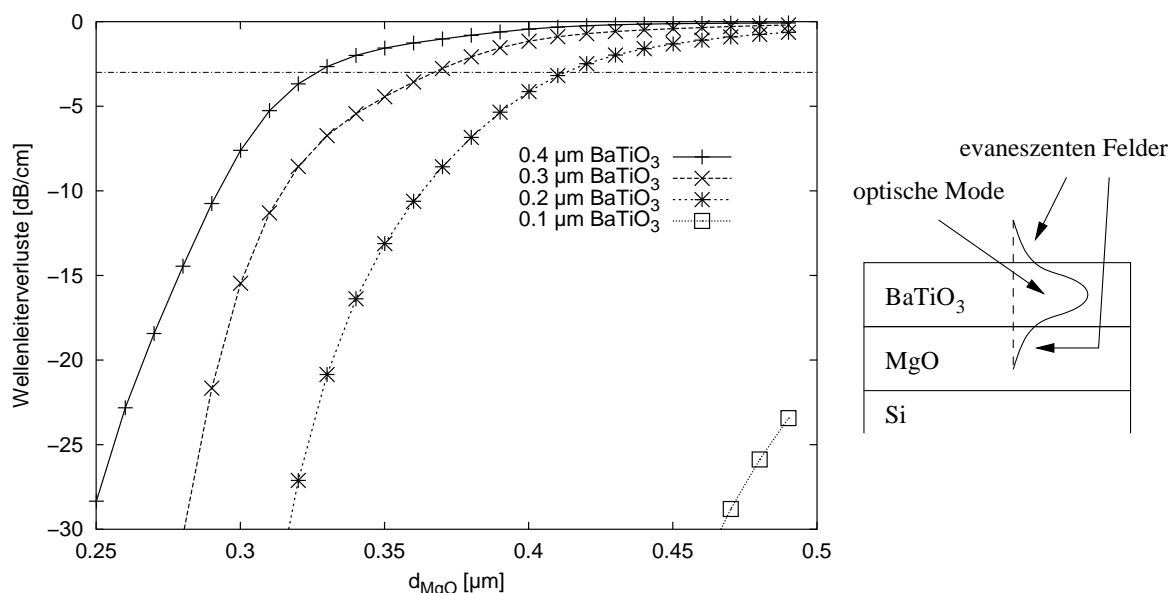


Abbildung 3.23: Berechnete Wellenleiterverluste einer BaTiO₃-Schicht auf einer MgO Zwischenschicht auf Si bei einer Wellenlänge von 0.633 μm in Abhängigkeit von der MgO-Dicke. Die Schemazeichnung rechts zeigt die optische Mode und die evaneszenten Felder.

Aufgrund der guten Erfahrung beim Wachstum von BaTiO₃ empfiehlt sich MgO als Zwischenschicht für die optische Isolierung. Die Frage nach der nötigen Dicke der Isolationschicht wurde mit BPM-Simulationsrechnungen untersucht. Abb. 3.23 stellt die ermittelten Verluste für einen BaTiO₃-Wellenleiter auf einer MgO Zwischenschicht auf Si bei einer Wellenlänge von 0.633 μm dar. Die notwendige Dicke der Isolation hängt auch von der Dicke der BaTiO₃-Schicht selber ab, da das evaneszente Feld der optischen Mode bei geringer Schichtdicke weiter in die Isolationsschicht vordringt. Bei einer BaTiO₃-Schichtdicke von 0.4 μm wird demnach eine MgO-Isolierung von mindestens 0.32 μm benötigt, um einen Wellenleiter mit Verlusten von unter 3 dB/cm auf Si zu bilden. Eine 0.2 μm-Schicht benötigt schon einen Puffer von 0.42 μm

Auch die Wellenlänge hat einen Einfluss auf die Verluste: Je größer die Wellenlänge des Lichts wird, desto weiter dringt das evaneszente Feld in die Isolation ein und umso dicker muss die Isolation für gute Wellenleiter ausgelegt werden. Bei der für die Telekommunikation wichtigen Wellenlänge⁵ von 1.55 μm wird bei einer BaTiO₃-Schichtdicke von 0.4 μm eine Isolations-

⁵Bei 1.55 μm liegt das Absorptionsminimum der SiO₂-Glasfasern

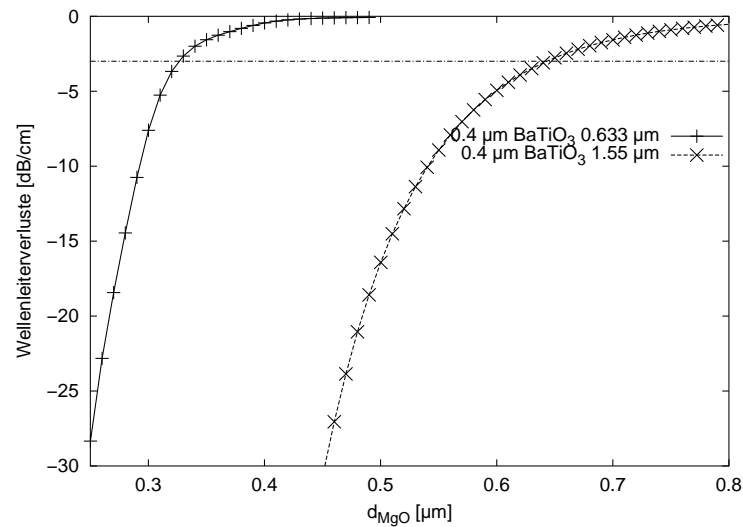


Abbildung 3.24: Berechnete Wellenleiterverluste einer $0.4 \mu\text{m}$ dicken BaTiO_3 -Schicht auf einer MgO Zwischenschicht auf Si bei einer Wellenlänge von $0.633 \mu\text{m}$ und $1.55 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der MgO -Dicke.

schicht von mindestens $0.64 \mu\text{m}$ benötigt, um Verluste kleiner 3 dB/cm zu ermöglichen (siehe Abb. 3.24).

Die technologisch realisierbare Dicke der Schichten wird aber durch die meist unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten begrenzt. Silizium besitzt mit $2.6 \times 10^{-6} / \text{K}$ eine sehr geringe thermische Ausdehnung, wohingegen oxidische Materialien meist im Bereich $6 - 15 \times 10^{-6} / \text{K}$ liegen. Werden diese dann bei $600 - 800^\circ\text{C}$ aufgewachsen, reißen die Filme beim Abkühlen oft schon bei Schichtdicken von $100 - 300 \text{ nm}$.

Aber auch die zweite Bedingung stellt eine große Herausforderung dar. So wäre aus optischer Sicht SiO_2 die ideale Zwischenschicht ($n=1.45$, sehr transparent), jedoch können aufgrund der amorphen Struktur keine Schichten epitaktisch auf SiO_2 abgeschieden werden. Schwierig wird jede direkte Epitaxie auf Si, weil sich an der Oberfläche von Si unter Normalatmosphäre immer das sogenannte *native Oxid* bildet und das epitaktische Wachstum sehr behindert.

Bei der Epitaxie der meisten Materialien auf Si muss das native Oxid vor der Oxidation entfernt werden und die Deposition darf nicht in einer oxidierenden Atmosphäre durchgeführt werden. So konnte MgO bisher nur unter UHV-Bedingung mittels MBE direkt auf Si aufgewachsen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Materialien mit hoher Sauerstoffaffinität auch ohne Entfernen des nativen Oxids epitaktisch abgeschieden werden können. Die Oxidschicht

wird dann während der Deposition *aufgelöst*. Dieses Verhalten kann bei $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ beobachtet werden [64]. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ selber ist als Isolation nicht so gut geeignet, da der Brechungsindex von 2.15 relativ nahe am BaTiO_3 -Wert liegt und daher die notwendige Schichtdicke deutlich größer ist als bei MgO . Eine dünnen Schicht $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ (5 – 10 nm) als Epitaxievermittler zwischen Si und MgO reicht aus, um auch mittels PLD epitaktische MgO -Schichten auf Si herzustellen.

3.4.2 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ -Schichten auf Silizium

Die Herstellung von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ -Schichten mit einem χ_{\min} von 7% auf Si wurde schon in der vorangegangenen Arbeit beschrieben [22]. Die Schichten mit den besten strukturellen Eigenschaften wurden bei den gleichen Parametern wie für BaTiO_3 abgeschieden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Schichten ab einer Dicke von ca. 200 nm beim Abkühlen Risse unter 45° zur [100]-Richtung des Si bilden. Das Rissmuster einer 300 nm dicke $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ -Schicht wird in Abb. 3.25a gezeigt. Weiterhin waren die auf dem $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ abgeschiedenen MgO -Schichten nicht (100)-orientiert und einkristallin, sondern (111)-texturiert. Details der Kristallstruktur dieser MgO -Schichten und darauf aufgewachsener BaTiO_3 -Schichten sind in [23] veröffentlicht.

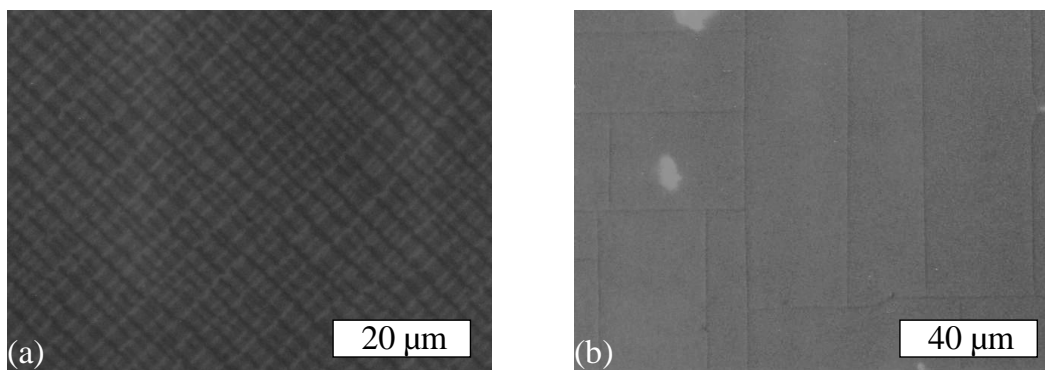


Abbildung 3.25: Aufnahmen mit einem optischen Mikroskop: (a) 300 nm dicke $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ -Schicht mit 3 mol% Y_2O_3 ; (b) 300 nm dicke $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ -Schicht mit 9 mol% Y_2O_3 .

Aufgrund der ähnlichen Massen von Yttrium und Zirkonium lässt sich die Stöchiometrie von

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ nicht mit RBS bestimmen. Erst eine Analyse des Targets mit PIXE⁶ (*engl.: particle induced X-ray emission*) offenbarte, dass die Y_2O_3 -Dotierung zu gering war. Die Höhe der Dotierung entscheidet, ob die monokline Phase des ZrO_2 oder eine kubische Phase gebildet wird.

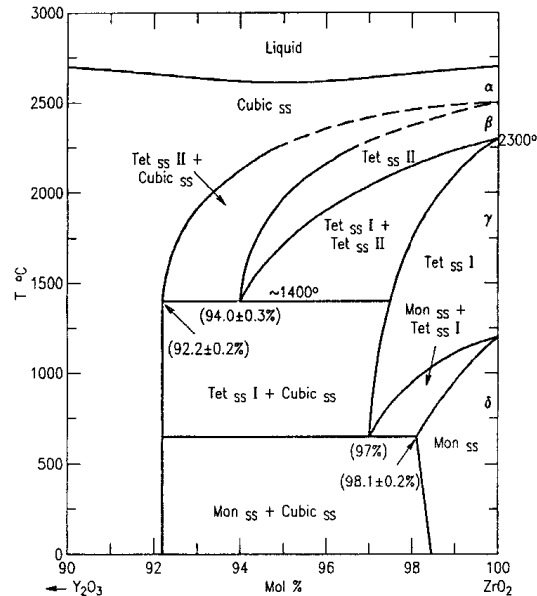


Abbildung 3.26: Phasendiagramm für das System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ (aus [65]).

In Abb. 3.26 ist das Phasendiagramm von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ dargestellt. Beträgt die Dotierung weniger als ca. 8 mol% Y_2O_3 , so kann die monokline Phase auftreten, was einen negativen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Schicht hat. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ -Schichten hergestellt mit einem Target mit nominell 10 mol% Y_2O_3 zeigten erst ab einer Dicke von ca. 300 nm Risse und diese dann auch in [100]-Richtung (siehe Abb. 3.25b).

Allerdings bleibt die Orientierung der MgO-Schichten, die auf den 10 mol%-dotierten Schichten abgeschieden wurden, in [111]-Richtung und es konnten keine einkristallinen Schichten hergestellt werden.

Dennoch wurde die kritische Schichtdicke, ab der in MgO-Schichten auf $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2/\text{Si}$ Risse auftraten, bestimmt. Bei der optimalen Wachstumstemperatur von 500°C konnten 400 nm

⁶Die PIXE-Methode ist der bekannten EDX-Technik (*engl.: energy dispersive X-ray analysis*) sehr ähnlich, nur geschieht die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung mit hochenergetischen Ionen statt mit Elektronen.

MgO rissfrei abgeschieden werden. Erhitzt man die Schicht jedoch auf die Wachstumstemperatur von BaTiO₃ (800°C), so konnten schon ab ca. 250 nm Risse beobachtet werden. Da dieser Wert deutlich unter dem für eine gute optische Isolierung notwendigen lag, wurden keine weiteren Experimente zur Deposition von BaTiO₃ auf Si durchgeführt.

3.5 BaTiO₃-Schichten auf Al₂O₃

Wie im vorhergehenden dargelegt, ist der geringe thermische Ausdehnungskoeffizient von Silizium das größte Hindernis bei der Epitaxie ferroelektrischer Schichten für optische Wellenleiter. Das Problem kann durch die Verwendung von Si/Al₂O₃-, den sogenannten SOS-Substraten (*engl.: silicon on sapphire*), entschärft werden. Bei diesen Substraten, die kommerziell bis zu einem Durchmesser von 10 cm verfügbar sind, wird ca. 200 nm Si auf die pseudokubische Ebene (1 $\bar{1}$ 02) von Al₂O₃ aufgewachsen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Al₂O₃ beträgt 5.8×10^{-6} /K [62] und daher können – wie auf MgAl₂O₄– BaTiO₃-Schichten von bis zu 500 nm rissfrei abgeschieden werden.

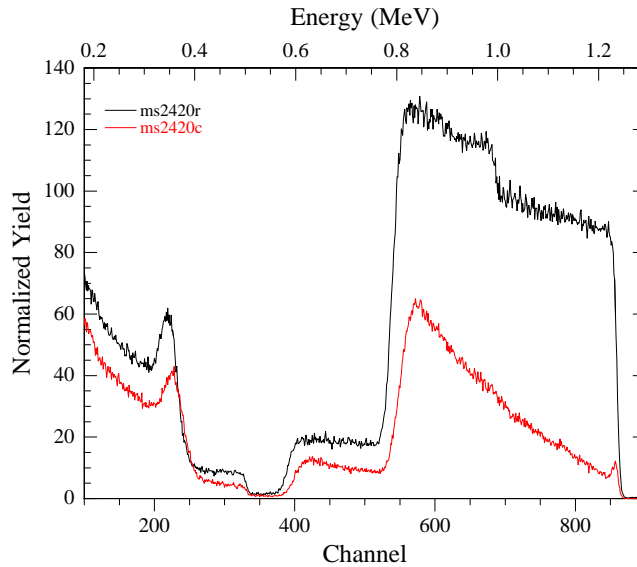


Abbildung 3.27: RBS/Channeling-Spektrum einer 440 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf 50 nm MgO auf Al₂O₃, hergestellt bei 900°C, $p_{O_2} = 0.2$ Pa in On-Axis ($\chi_{min} = 8\%$).

Desweiteren ist Al₂O₃ sehr transparent und weist bei einer Wellenlänge von 0.633 nm einen

Brechungsindex von 1.76 auf. Das BaTiO₃ sollte daher nicht auf dem Si abgeschieden werden, weil dort eine optische Isolation erforderlich wird, sondern direkt in einem freigelegten Bereich auf dem Al₂O₃.

Als erster Schritt wurde das Wachstum von BaTiO₃ auf Al₂O₃ (1 $\bar{1}$ 02) untersucht. Direkt auf Al₂O₃ konnte kein epitaktisches Wachstum – weder in On- noch in Off-Axis-Geometrie – erreicht werden. Allerdings führte die Verwendung einer MgO-Zwischenschicht als Epitaxievermittler zum Erfolg. In Abb. 3.27 ist das RBS/Channeling-Spektrum einer 440 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf 50 nm MgO auf Al₂O₃ dargestellt. Bei einer Depositionstemperatur von 900° konnte ein χ_{min} von 5% und eine Rockingkurvenbreite von 0.64° erreicht werden. Die optischen Verluste betrugen 8 dB/cm. Mögliche Ursachen für die relativ schlechte Epitaxie werden im anschließenden Vergleich der Schichteigenschaften diskutiert.

3.6 Vergleich der Schichteigenschaften

Substrat	χ_{min}	$\Delta\omega(002)$	optische Verluste	Δn	max. Dicke
MgO	1 - 3%	0.42 - 0.52°	< 3 dB/cm	-0.025	> 3 μ m
MgO (300 mJ)	0.5 - 1%	0.29°	> 20 dB/cm	0.012	> 1 μ m
MgO (Off-Axis)	5 - 14%	-	-	-	-
SrTiO ₃	1%	0.35°	-	-	> 3 μ m
SrTiO ₃ (300 mJ)	1%	0.26°	-	-	> 3 μ m
SrTiO ₃ (Off-Axis)	0.5 - 1%	0.27°	-	-	> 3 μ m
MgAl ₂ O ₄	3.5%	0.50°	6 dB/cm	-0.020	\simeq 500 nm
MgO/MgAl ₂ O ₄	2%	-	6 dB/cm	-0.020	\simeq 500 nm
MgO/Al ₂ O ₃	5%	0.64°	8 dB/cm	-0.010	\simeq 500 nm

Tabelle 3.1: Vergleich der ermittelten Schichteigenschaften für BaTiO₃ auf den verwendeten Substraten: χ_{min} ist das Channeling-Minimum-Yield, $\Delta\omega(002)$ die Rockingkurvenbreite des (002)-Reflexes und Δn die Doppelbrechung. Wenn nicht anders angegeben, so wurden die Schichten in On-Axis mit einer Laserenergie von 1 J hergestellt.

In Tab. 3.1 wurden die ermittelten Schichteigenschaften für BaTiO₃ auf den verwendeten Sub-

straten zusammengefasst. Die strukturell besten Schichten konnten auf SrTiO_3 in Off-Axis deponiert werden, wobei der Unterschied zu den On-Axis-Schichten auf SrTiO_3 und MgO bei einer Laserenergie von 300 mJ nur sehr gering ist.

In Abb. 3.28 und 3.29 werden hochauflösende TEM-Aufnahmen der Schichten auf den verschiedenen Substraten verglichen. Die guten strukturellen Eigenschaften auf SrTiO_3 spiegeln sich im TEM-Bild wider. In Bild 3.28a sind nur sehr wenige Gitterdefekte – ausschließlich Grenzflächendefekte (*engl.: misfit dislocations*) und eingeschobene Ebenen (*engl.: plane-defects*) – zu erkennen und die Grenzfläche ist sehr geordnet.

Die Filme auf MgO (b) zeigen mehr Defekte am Interface. Hier können auch Fadenversetzungen (*engl.: threading dislocations*) beobachtet werden. Die Grenzfläche ist ebenfalls noch scharf definiert. In Querschnitt-TEM-Aufnahmen erkennt man aber, dass die Defektdichte mit zunehmender Entfernung vom Substrat rasch abnimmt und nur wenige Versetzungen die Oberfläche erreichen. Dadurch bleiben die optischen Verluste gering.

Trotz der guten Gitteranpassung sind auf MgAl_2O_4 (Abb. 3.29a) sehr viele Defekte, vor allem wieder Fadenversetzungen, zu erkennen. Desweiteren existieren auch größere verzwilligte Bereiche. Diese ausgedehnten Defekte sind vermutlich für die höheren optischen Verluste verantwortlich. Auffallend ist auch die diffuse Grenze, die auf eine hohe Unordnung am Interface schließen lässt.

Die Grenzfläche zwischen Al_2O_3 und MgO in (b) ist im abgebildetem Bereich noch wohldefiniert. Es konnten jedoch auch Bereiche gefunden werden, wo es zu einer Reaktion zwischen Al_2O_3 und MgO gekommen ist. Dort haben sich dann MgAl_2O_4 -Kristallite gebildet. Die Dicke der MgO -Schicht ist ziemlich ungleichmäßig und daher die Grenzfläche zwischen MgO und BaTiO_3 nur schwer zu verfolgen. Deshalb wurde der Verlauf zur Verdeutlichung markiert. Die hohen Verluste sind also sicher zum Teil der minderen Qualität bzw. Homogenität der MgO -Zwischenschicht zuzuschreiben. Versuche, die MgO -Schicht mittels Elektronenstrahl-Verdampfen abzuschneiden, konnten aber auch keine besseren Zwischenschichten erzeugen [66].

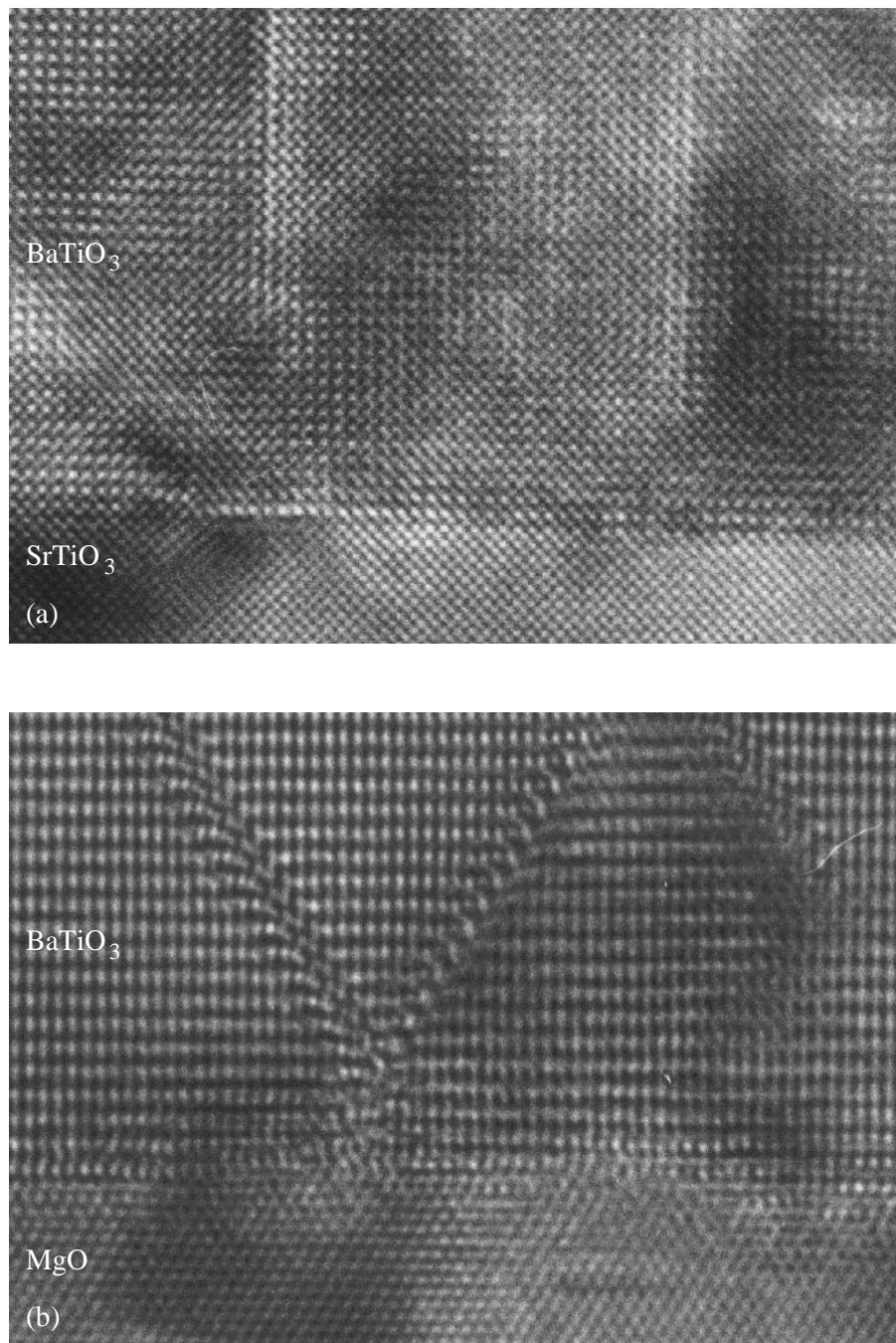


Abbildung 3.28: Hochauflösende TEM-Aufnahmen von BaTiO₃-Schichten auf (a) SrTiO₃ und (b) MgO.

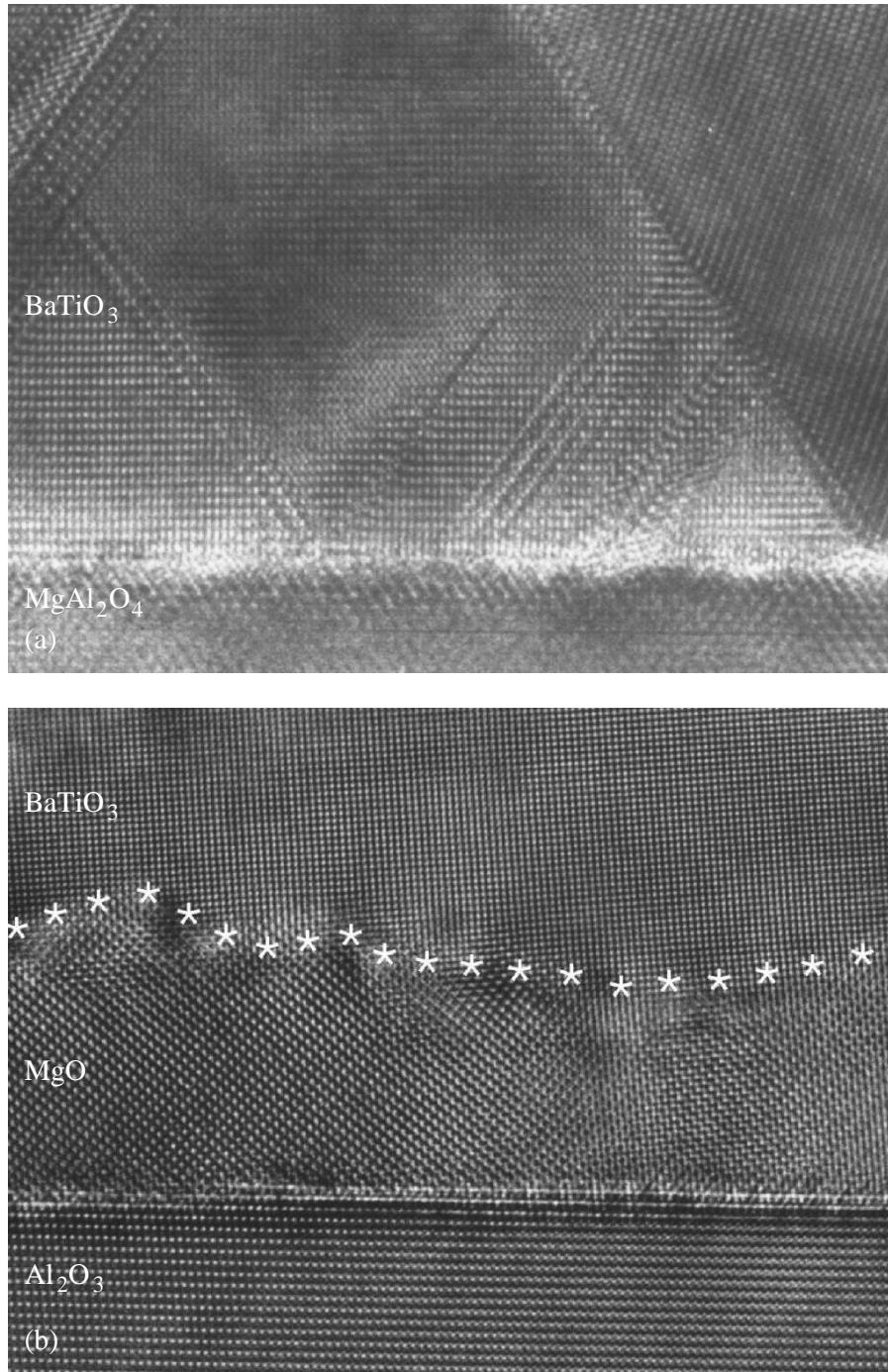


Abbildung 3.29: Hochauflösende TEM-Aufnahmen von BaTiO₃-Schichten auf (a) MgAl₂O₄ und (b) MgO/Al₂O₃.

Zusammenfassung

Die Methode der gepulsten Laserdeposition wurde erfolgreich für die Herstellung qualitativ hochwertiger BaTiO₃-Dünnschichten eingesetzt. Vor allem die geringe mittlere Oberflächenrauigkeit von 1 - 2 nm bei einer Schichtdicke von 1 µm empfiehlt diese Depositionstechnik für die Herstellung epitaktischer optischer Schichten. Bei den meisten anderen Verfahren beträgt die Rauigkeit typisch 1% der Schichtdicke [67].

Für die Experimente wurde eine neue Off-Axis-PLD-Anlage aufgebaut und die Steuerung des Depositionsprozesses vollständig automatisiert. Bei den umfangreichen Wachstumsuntersuchungen hat sich herausgestellt, dass die Laserenergiedichte auf dem Target sowie die Depositionsgeometrie einen entscheidenden Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der BaTiO₃-Schichten ausüben.

Das ursprüngliche Ziel, mittels Off-Axis-PLD großflächige BaTiO₃-Filme in optischer Qualität auf MgO- und Si-Substraten aufzuwachsen, konnte jedoch nicht realisiert werden. Als Grund hierfür kommt nach intensiven experimentellen Untersuchungen nur die zu geringe kinetische Energie der auf dem Substrat auftreffenden Ionen in Betracht. Messungen der kinetischen Energie der Ionen im Plasma mit Langmuir-Sonden haben ergeben, dass sich ihre Verteilung bei einem Druck von weniger als 1 Pa für On- und Off-Axis-Deposition stark unterscheidet.

Es konnte gezeigt werden, dass die optimale kinetische Energie sehr vom Substrat abhängt. So konnten strukturell hervorragende BaTiO₃-Schichten – charakterisiert durch ein χ_{min} von 0.5% und einer Rockingkurvenbreite von 0.27° – auf SrTiO₃ (001) in Off-Axis-Geometrie abgeschieden werden. Auf MgO(001) hingegen wurde in Off-Axis-Geometrie nur ein vergleichsweise schlechtes Wachstum beobachtet.

Ist die kinetische Energie der Ionen im Plasma zu hoch, so werden Sauerstofffehlstellen in den Film *eingebaut*. Die Schichten weisen dann niedrigere Brechungsindizes und größere Gitterparameter auf. Bei *idealer* kinetischer Energie, die experimentell durch eine Reduzierung der Laserenergie auf 300 mJ eingestellt wurde, wird in On-Axis-Geometrie auf MgO(001) fast die gleiche strukturelle Qualität wie auf SrTiO₃ (001) erreicht, obwohl die Gitterfehlpassung doppelt so groß ist. Erstaunlicherweise ergeben sich für diese Schichten wesentlich höhere optische Verluste als für Schichten, die mit hoher Laserenergie (1 J) und damit mit hoher kinetischer Energie hergestellt worden sind.

Pertsev et. al haben berechnet, dass sich die ferroelektrischen Phasen epitaktischer BaTiO₃-Schichten sehr von denen des Volumenkristalls unterscheiden [4, 27]. Die durchgeführten Experimente lassen vermuten, dass die Sauerstofffehlstellen die von ihnen beschriebene *c*-Phase stabilisieren, die der tetragonalen Phase des Volumenkristalls mit einer Orientierung der größeren Achse senkrecht zur Schichtebene entspricht. Ohne bzw. bei wenigen Fehlstellen liegen die BaTiO₃-Schichten dann höchstwahrscheinlich in einer neuen Phase vor und nicht – wie bisher angenommen – in der tetragonalen mit einer Orientierung der größeren Achse in Schichtebene. Die Domänenkonfiguration wird dann zur beobachteten Zunahme der optischen Verluste führen. Die Bestimmung der Phase und die daraus resultierende Domänenkonfiguration ist Gegenstand laufender Experimente.

Auf MgO(001)-Substraten konnten bei hohen Energiedichten in On-Axis-Geometrie optisch sehr transparente Schichten hergestellt werden. Die ermittelten optischen Verluste lagen im Bereich < 3 dB/cm bei einer Wellenlänge von 0.633 μm . Es ist zu erwarten, dass die Verluste bei der für die Telekommunikation wichtigen Wellenlänge von 1.55 μm noch geringer sind, da vermutet wird, dass die Streuung an Defekten und der Grenzflächenrauigkeit den dominierenden Verlustfaktor darstellt. Diese Verluste sind aber umgekehrt proportional zum Quadrat der Wellenlänge und sollten daher um 83% abnehmen. Nimmt man an, dass die Verluste nur durch Streuung bedingt sind, so würden sie sich auf 0.5 dB/cm reduzieren. Mit diesen Proben konnte in einer parallel laufenden Dissertation [49] ein optischer Phasenmodulator demonstriert werden. Experimente zur Herstellung von Mach-Zehnder-Modulatoren und Messungen bei 1.55 μm sind ebenfalls in Arbeit.

Des weiteren wurden die optimalen Depositionsparameter für BaTiO₃ auf MgAl₂O₄ (001) bestimmt. Trotz der – mit einem χ_{min} von 3.5% und einer Rockingkurvenbreite von 0.5° – noch guten strukturellen Eigenschaften betrugen die ermittelten optischen Verluste 6 dB/cm und

sind damit noch etwas zu hoch. Eine MgO-Zwischenschicht konnte das χ_{min} auf 2% reduzieren, aber die optischen Messungen zeigten keine Abnahme der Verluste.

Zur Integration von optischen Funktionen wurde mit BPM-Simulationen die zur optischen Isolation notwendige Schichtdicke berechnet. Aufgrund der geringen thermischen Ausdehnung von Silizium waren die erforderlichen 0.32 μm bei einer Wellenlänge von 0.633 μm und einer BaTiO₃-Dicke von 0.4 μm technologisch nicht beherrschbar, da sich ab 0.25 μm beim Abkühlen Risse bildeten. Für eine Wellenlänge von 1.55 μm wären sogar mindestens 0.64 μm notwendig, um gute optische Wellenleiter zu erhalten. Diese Ergebnisse lassen es generell fraglich erscheinen, ob auf Si je epitaktische optische Wellenleiter aus oxidischen Materialien realisiert werden können.

Eine Möglichkeit, den thermischen Ausdehnungskoeffizient von Si zu umgehen, ist die Verwendung von SOS- (*engl.: silicon-on-sapphire*) Substraten. Wird das Si teilweise entfernt und dort z.B. BaTiO₃ aufgewachsen, könnten die optischen und elektronischen Funktionen Seite an Seite auf einem Chip integriert werden. Um BaTiO₃ epitaktisch auf Al₂O₃ (1 $\bar{1}$ 02) abzuscheiden, musste erst eine dünne MgO-Zwischenschicht aufgewachsen werden. Die Qualität dieser Schicht erwies sich als kritisch und die mit 8 dB/cm noch zu hohen optischen Verluste können wahrscheinlich durch eine Optimierung der Zwischenschicht reduziert werden. Versuche, die MgO-Schicht mit Elektronenstrahl-Verdampfen abzuscheiden, führten allerdings nicht zum gewünschten Ergebnis. Hier sollten weitere Experimente mit anderen Deduktionsmethoden und/oder anderen Zwischenschichten als Epitaxievermittler durchgeführt werden.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde noch ein anderer Ansatz zu Integration eines elektrooptischen BaTiO₃-Films auf Si evaluiert. Durch eine starke Reduzierung der Deposition konnte ein mikrokristalliner BaTiO₃-Film auf thermisch oxidierten Si-Substraten mittels PLD abgeschieden werden. Bei 425°C betrug die mittlere Kristallitgröße ca. 10 nm und es konnten Wellenleiter mit 2 dB/cm für TE- und 3 dB/cm für TM-Polarisation bei einer Wellenlänge von 1.55 μm hergestellt werden. Durch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes wurde der polykristalline Film gepolt und es konnte ein elektrooptischer Phasenmodulator demonstriert werden.

Die Ergebnisse ermöglichen eine Realisierung optischer Bauelemente auf der Basis ferroelektrischer Schichten. Je nach Anwendung kann entschieden werden, ob epitaktische Schichten auf oxidischen Substratmaterialien oder mikrokristallines BaTiO₃ auf SiO₂/Si eingesetzt werden soll.

Literaturverzeichnis

- [1] Landolt-Börnstein. *Ferroelectrica und verwandte Substanzen*, volume III 16a of *The New Series*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1981.
- [2] J.S. Speck and W. Pompe. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films, I. Theory. *J. Appl. Phys.*, 76(1):466, 1994.
- [3] J.S. Speck, A. Seifert, W. Pompe, and R. Ramesh. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films, II. Experimental verification and implications. *J. Appl. Phys.*, 76(1):477, 1994.
- [4] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, and A.K. Tagantsev. Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films. *Phys. Rev. Lett.*, 80(9):1988, 1998.
- [5] N.A. Pertsev and V.G. Koukhar. Polarization Instability in Polydomain Ferroelectric Epitaxial Thin Films and the Formation of Heterophase Structures. *Phys. Rev. Lett.*, 84(16):3722, 2000.
- [6] B.A. Strukov and A.P. Levanyuk. *Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1998.
- [7] Franco Jona and G. Shirane. *Ferroelectric Crystals*. Pergamon Press, Oxford-New York, 1962.
- [8] Yuhuan Xu. *Ferroelectric Materials and their application*. Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam New York, 1991.

- [9] G. A. Magel, M. M. Fejer, and R. L. Byer. Quasi-phase-matched second-harmonic generation of blue light in periodically poled LiNbO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 56:108, 1990.
- [10] Alex Muir, editor. *Geochemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1958.
- [11] J. Harrada. *Nt. 1A-8 BaTiO₃, Barium titanate*, page 66. Volume III 16a of *The New Series* [1], 1981.
- [12] Ronald E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358:136, 1992.
- [13] A.F. Devonshire. Theory of Barium Titanate – Part I. *Philos. Mag.*, 40:1040, 1949.
- [14] A.F. Devonshire. Theory of Barium Titanate – Part II. *Philos. Mag.*, 42:1065, 1951.
- [15] M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, H.A. McKinstry, and L.E. Cross. Thermodynamic theory of PbTiO₃. *J. Appl. Phys.*, 62(8):3331, 1987.
- [16] George A. Jr. Rossetti, L. Eric Cross, and Keiko Kushida. Stress induced shift of the Curie point in epitaxial PbTiO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 59(20):2524, 1991.
- [17] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg, München, 12. edition, 1999.
- [18] W.J. Merz. Double Hysteresis Loop of BaTiO₃ at the Curie Point. *Phys. Rev.*, 91:513, 1953.
- [19] W.J. Merz. The Effect of Hydrostatic Pressure on the Curie Point of Barium Titanate Single Crystals. *Phys. Rev.*, 77(7):52, 1950.
- [20] Jr. P.Q. Forsbergh. Effect of a Two-Dimensional Pressure on the Curie Point of Barium Titanate. *Phys. Rev.*, 93:686, 1954.
- [21] A. Amin, L.E. Cross, and R.E. Newnham. Sign Notation in Ferroelectric Free Energy Functions. *Ferroelectrics*, 99:145, 1989.
- [22] Lutz Beckers. *Herstellung und Charakterisierung epitaktischer ferroelektrischer Schichten für optische Anwendungen*. Doktorarbeit, Universität zu Köln, 1998.

- [23] C.H. Lei, C.L. Jia, M. Siegert, J. Schubert, Ch. Buchal, and K. Urban. Microstructure and orientation relations of BaTiO₃/MgO/YSZ multilayers deposited on Si(001) substrates by laser ablation. *J. Crystal Growth*, 204(1-3):137, 1999.
- [24] W. Pompe, X. Gong, Z. Suo, and J.S. Speck. Elastic energy release due to domain formation in the strained epitaxy of ferroelectric and ferroelastic films. *J. Appl. Phys.*, 74(20):6012, 1993.
- [25] Song-Tae Lee, Norifumi Fujimura, and Taichiro Ito. Epitaxial Growth of BaTiO₃ Thin Films and Their Internal Stress. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:5168, 1995.
- [26] Yasuhiro Yoneda, Hirofumi Kasatani, Hikaru Terauchi, Yoshihiko Yano, Takahito Tera-shima, and Yoshichika Bando. Epitaxial Growth of BaTiO₃ Thin Films and Their Internal Stress. *J. Crystal Growth*, 150:1090, 1995.
- [27] N.A. Pertsev, A.K. Tagantsev, and N. Setter. Phase transitions and strain-induced ferro-electricity in SrTiO₃ epitaxial thin films. *Phys. Rev. B*, 61(2):825, 2000.
- [28] D. Schulz, C. Glingener, and E. Voges. Novel Generalized Finite-Difference Beam Pro-pagation Method. *IEEE J. Quantum Electronics*, 30(4), 1994.
- [29] G.R. Hadley. Wide-angle Beam Propagation Method using Padé approximant operators. *Opt. Letters*, 17(20):1426, 1992.
- [30] Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler, editors. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
- [31] M. Siegert, W. Zander, J. Lisoni, J. Schubert, and Ch. Buchal. Off-axis Pulsed Laser Deposition System for Epitaxial Oxide Growth on Substrates of up to 2 inch Diameter. *Appl. Phys. A*, 69(7):S779, 1999.
- [32] M. Lorenz, H. Hochmuth, D. Natusch, H. Börner, G. Lippold, K. Kreher, and W. Schmitz. Large-area double-side pulsed laser deposition of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films on 3-in. sap-phire wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 68(23):3332, 1996.
- [33] MatecK GmbH. *Material-Technologie & Kristalle*. Im Langenbroich 20, D-52428 Jülich.

- [34] Crystec GmbH. *Kristalltechnologie*. Köpenicker Straße 325, D-12555 Berlin.
- [35] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy—Basic Concepts and Instrumentation*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1982.
- [36] Ya.B. Zel'dovich and Yu.P. Raizer. *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena, Vol. 1*. Academic Press, New York, 1966.
- [37] J. Gottmann and E.W. Kreutz. Controlling crystal quality and orientation of pulsed laser deposited BaTiO₃ thin films by the kinetic energy of the film-forming particles. *Appl. Phys. A*, 70:275, 2000.
- [38] J. Gonzalo, R. Gómez San Román, J. Perrière, C.N. Afonso, and R. Pérez Casero. Pressure effects during pulsed-laser deposition of barium titanate thin films. *Appl. Phys. A*, 66:487, 1998.
- [39] John E. Mahan, Kent M. Geib, G.Y. Robinson, and Robert G. Long. A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy diffraction with application to silicon surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(5):3692, 1990.
- [40] Guss J.H.M. Rijnders, Gertjan Koster, Dave H.A. Blank, and Horst Rogalla. In situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 70(14):1888, 1997.
- [41] W.K. Chu, J.W. Mayer, and M.A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, New York, 1978.
- [42] J.W. Mayer and E. Rimini, editors. *Materials Analysis by Ion Channeling*. Academic Press, New York, 1982.
- [43] L.R. Doolittle. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. *Nucl. Instr. Meth.*, B9:344, 1985.
- [44] C.H. Lei, C.L. Jia, M. Siegert, and K. Urban. Investigation of {111} stacking faults and nanotwins in epitaxial BaTiO₃ thin films by means of high-resolution transmission electron microscopy. *Phil. Mag. Lett.*, 80(6):371, 2000.

-
- [45] C.H. Lei, C.L. Jia, J.G. Lisoni, M. Siegert, J. Schubert, Ch. Buchal, and K. Urban. Structural studies of epitaxial BaTiO₃ film deposited on MgO-buffered *r*-plane cut sapphire. *J. Crystal Growth*, 219:397, 2000.
- [46] C.H. Lei, G. van Tendeloo, M. Siegert, J. Schubert, and Ch. Buchal. Structural investigations of the epitaxial yttria-stabilized zirconia films deposited on (001) silicon by laser ablation. *J. Crystal Growth*, 222(3):558, 2001.
- [47] A. Roelofs, U. Böttiger, R. Waser, F. Schlaphof, S. Trogisch, and L.M. Eng. Differentiating 180° and 90° switching of ferroelectric domains with three-dimensional piezoresponse force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 77(12):3444, 2000.
- [48] L. Beckers, J. Schubert, W. Zander, J. Ziesmann, A. Eckau, P. Leinenbach, and Ch. Buchal. Structural and optical characterization of epitaxial waveguiding BaTiO₃ thin films on MgO. *J. Appl. Phys.*, 83(6):3305, 1998.
- [49] Arne Eckau. *Optische und elektrooptische Eigenschaften von BaTiO₃-Dünnschichtwellenleitern*. Doktorarbeit, Universität zu Köln, 2000.
- [50] K. Buse, S. Riehemann, S. Loheide, H. Hesse, F. Mersch, and E. Krätzig. Refractive Indices of Single Domain BaTiO₃ for Different Wavelengths and Temperatures. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 135:K87, 1993.
- [51] D.H. Kim and H.S. Kwok. Pulsed laser deposition of BaTiO₃ thin films and their optical properties. *Appl. Phys. Lett.*, 67(13):1803, 1995.
- [52] B.W. Wessels. Ferroelectric oxide epitaxial thin films: synthesis and non-linear optical properties. *J. Crystal Growth*, 195:706, 1998.
- [53] C.H. Park and D.J. Chadi. Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites. *Phys. Rev. B*, 57(22):57, 1998.
- [54] J.-M. Liu and C.K. Ong. Effect of oxygen stoichiometry on the electrical property of thin film La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ prepared by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 84(10):5560, 1998.
- [55] Chunling Li, Dafu Cui, Yueliang Zhou, Huibin Lu, Zhenghao Chen, Daofan Zhang, and Fei Wu. Asymmetric rocking curve study of the crystal structure orientations for BaTiO₃ thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 136:173, 1998.

- [56] Hao Li, A.L. Roytburd and S.P. Alpay, T.D. Tran, L. Salamanca-Riba, and R. Ramesh. Dependence of dielectric properties on internal stresses in epitaxial barium strontium titanate thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 78(16):2354, 2001.
- [57] Wontae Chang, Charles M. Gilmore, Won-Jeong Kim, Jeffery M. Pond, Steven W. Kirchoefer, Syed B. Qadri, Douglas B. Chirsey, and James S. Horwitz. Influence of strain on microwave dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films. *J. Appl. Phys.*, 87(6):3044, 2000.
- [58] S.A. Prosandeev. Stabilization of the dipole state of a polaron near on oxygen vacancy in oxides of the perovskite family. *JETP*, 83(4):747, 1996.
- [59] A. E. Romanov, W. Pompe, and J. S. Speck. Theory of microstructure and mechanics of the . . . a₁/a₂/a₁/a₂ . . . domain pattern in epitaxial ferroelectric and ferroelastic films. *J. Appl. Phys.*, 79(8):4037, 1996.
- [60] Scott S. Perry, Hyun I. Kim, Syed Imaduddin, Sang M. Lee, and Phillip B. Merrill. Generation of atomically flat MgO(100) surfaces: Influence of ambient gas composition during high temperature anneals. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16(6):3402, 1998.
- [61] Frank Schlaphof. Private Mitteilung.
- [62] Paul Klocek, editor. *Handbook of infrared optical materials*. Marcel Dekker, Inc., New York-Basel-Hong Kong, 1982.
- [63] R.A. McKee, F.J. Walker, and M.F. Chisholm. Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers. *Phys. Rev. Lett.*, 81(14):3014, 1998.
- [64] C.L. Canedy, S. Aggarwal, Hao Li, T. Venkatesan, R. Ramesh, F.W. Van Keuls, R.R. Romanofsky, and F.A. Miranda. Structural and dielectric properties of epitaxial Ba_{1-x}Sr_xTiO₃/Bi₄Ti₃O₁₂/ZrO₂ heterostructures grown on silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 77(10):1523, 2000.
- [65] A.H. Heuer and L.W. Hobbs, editors. *Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics*, volume 3. The American Ceramics Society, Westerville, OH, 1981.
- [66] Judit G. Lisoni, M. Siegert, C.H. Lei and W. Biegel, J. Schubert, W. Zander, and Ch. Buchal. The growth of MgO buffer layers on sapphire for the epitaxy of BaTiO₃ optical thin films. *Thin Solid Films*, 389(1-2), 2001.

- [67] D.K. Fork, F. Armani-Leplingrad, J.J. Kingston, and G.B. Anderson. Thin film epitaxial oxide optical waveguides. *Mat. Res. Soc. Proc.*, 392:189, 1995.

Danksagung / Acknowledgement

Die erfolgreiche Durchführung dieser Arbeit war nur mit Hilfe vieler anderer Personen möglich. So gilt all jenen, die mir dabei geholfen haben, mein herzlicher Dank. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

Herrn Prof. Dr. Ch. Buchal, für die intensive wissenschaftliche Betreuung der vorliegenden Arbeit sowie für die vielen Ratschläge bei Problemen aller Art.

Herrn Prof. Dr. S. Mantl und Herrn Prof. Dr. H. Lüth, für die Möglichkeit, meine Arbeit am Institut für Schichten und Grenzflächen durchzuführen.

Herrn Dr. Jürgen Schubert, für die konstruktive Zusammenarbeit im PLD-Labor und die gewissenhafte Durchsicht der Arbeit.

Herrn Willi Zander, ebenfalls für die konstruktive Zusammenarbeit im PLD-Labor und die äußerst hilfreiche Unterstützung bei allen technischen Problemen.

Herrn Dr. Arne Eckau, für die gute Zusammenarbeit bei der optischen Charakterisierung.

Frau Dr. Judit Lisoni, für die vielen Röntgen- und AFM-Messungen.

Herrn Dr. Changhui Lei, für die vielen TEM-Präparationen und die daraus entstandenen Bilder.

Herrn H. Schwalbach, W. Pieper, S. Berger und Dr. F. Dworschak, für die Unterstützung bei den RBS-Messungen am Tandetron.

Herrn Dr. Harold Y. Hwang, for the possibility to work in his group at Bell Labs and his friendly support.

Frau Dr. Gabriele und Frau Maria Siegert, für ihre gründlichen Korrekturen.

Frau Mechthild Saupp, für die ebenfalls gründlichen Korrekturen und zahlreiche Formulierungen.

Die Arbeit wurde durch die **Europäische Union** im Rahmen des Projektes **SCOOP** gefördert.

Lebenslauf

Markus Siegert

geboren am	17.11.1968 in Köln
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1975 – 1979	Kath. Grundschule Mainzerstraße Köln
1979 – 1988	Friedrich-Wilhelm-Gymnasium Köln
5/1988	Abitur, Gesamtnote 1,7

Wehrdienst

7/1988 – 9/1989	Grundwehrdienst in Nordrhein–Westfalen
-----------------	--

Studium

seit 10/1989	Diplom Physik an der Universität zu Köln
9/1991	Vordiplom mit Prädikat gut
8/1996 – 9/1997	Diplomarbeit im Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich GmbH im Bereich Optoelektronik
10/1997	Diplom mit Prädikat sehr gut

Promotion

seit 11/1997	Arbeiten zur Dissertation im Institut für Schicht- und Ionentechnik. Thema: Wachstumsuntersuchungen an Bariumtitanat-Dünnschichten, hergestellt mit gepulster Laserdeposition
5/2000 – 10/2000	Forschungsaufenthalt als DAAD-Stipendiat an den <i>Bell Laboratories</i> , Lucent Technologies, Murray Hill, USA

Berufliche Tätigkeiten

seit 1991	selbständiger Hard- & Softwareentwickler im PC Bereich · Schwerpunkt: Kundenspezifische Programm- & Systementwicklung
06/1992 – 12/1995	stud. Hilfskraft im Rechenzentrum der Universität zu Köln, Abteilung Anwendungen
11/1997 – 04/2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Forschungszentrum Jülich GmbH

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Ch. Buchal betreut worden.

1. Ch. Buchal and M. Siebert: *The Physics of Modulators*, in: O. Bisi et al. (ed.): *Silicon-Based Microphotonics: from Basics to Applications*, Proceedings of the Int. School of Physics „Enrico Fermi“, Course CXLI, IOS Press, Amsterdam (1998), ISBN 90 5199 502 4
2. C. H. Lei, C. L. Jia, M. Siebert, J. Schubert, Ch. Buchal and K. Urban: *Microstructure and orientation relations of BaTiO₃/MgO/YSZ multilayers deposited on Si(001) substrates by laser ablation*, J. Crystal Growth, **204**, 1-3 (1999) 137
3. M. Siebert, W. Zander, J. Lisoni, J. Schubert and Ch. Buchal: *Off-axis Pulsed Laser Deposition System for Epitaxial Oxide Growth on Substrates of up to 2 inch Diameter*, Appl. Phys. A, **69**, 7 (1999) S779
4. J. Schubert, M. J. Schöning, C. Schmitt, M. Siebert, St. Mesters, W. Zander, P. Kordos,

-
- H. Lüth, A. Legin, Yu. G. Mourzina, B. Selznev, Yu. Vlasov: *Chalcogenide-based thin film sensors prepared by pulsed laser deposition technique*, Appl. Phys. A, **69**, 7 (1999) S803
5. M. Siebert, J. Lisoni, C.H. Lei, A. Eckau, W. Zander, C.L. Jia, J. Schubert and Ch. Buchal: *Epitaxial BaTiO₃ thin films on different substrates for optical waveguide applications*, Mat. Res. Soc. Proc., **597** (2000) 145
 6. J. Lisoni, M. Siebert, C.H. Lei, C.L. Jia, J. Schubert, W. Zander and Ch. Buchal: *BaTiO₃ waveguides on MgO buffered-sapphire single crystals*, Mat. Res. Soc. Proc., **597** (2000) 183
 7. J. Lisoni, M. Siebert, J. Schubert, W. Zander and Ch. Buchal: *BaTiO₃ growth on silicon and r-cut sapphire substrates for optical waveguide applications*, submitted to Appl. Phys. A
 8. C.H. Lei, C.L. Jia, M. Siebert and K. Urban: *Investigation of {111} stacking faults and nanotwins in epitaxial BaTiO₃ thin films by means of high-resolution transmission electron microscopy*, Phil. Mag. Lett., **80**, 6 (2000) 371
 9. C.H. Lei, C.L. Jia, J.G. Lisoni, M. Siebert, J. Schubert, Ch. Buchal and K. Urban: *Structural studies of epitaxial BaTiO₃ film deposited on MgO-buffered r-plane cut sapphire*, J. Crystal Growth, **219** (2000) 397
 10. C.H. Lei, G. van Tendeloo, M. Siebert, J. Schubert and Ch. Buchal: *Structural investigations of the epitaxial yttria-stabilized zirconia films deposited on (001) silicon by laser ablation*, J. Crystal Growth, **222**, 3 (2001) 558
 11. Ch. Buchal and M. Siebert: *Ferroelectric Thin Films for Optical Applications*, Integr. Ferroelectrics, **35** (2001) 1